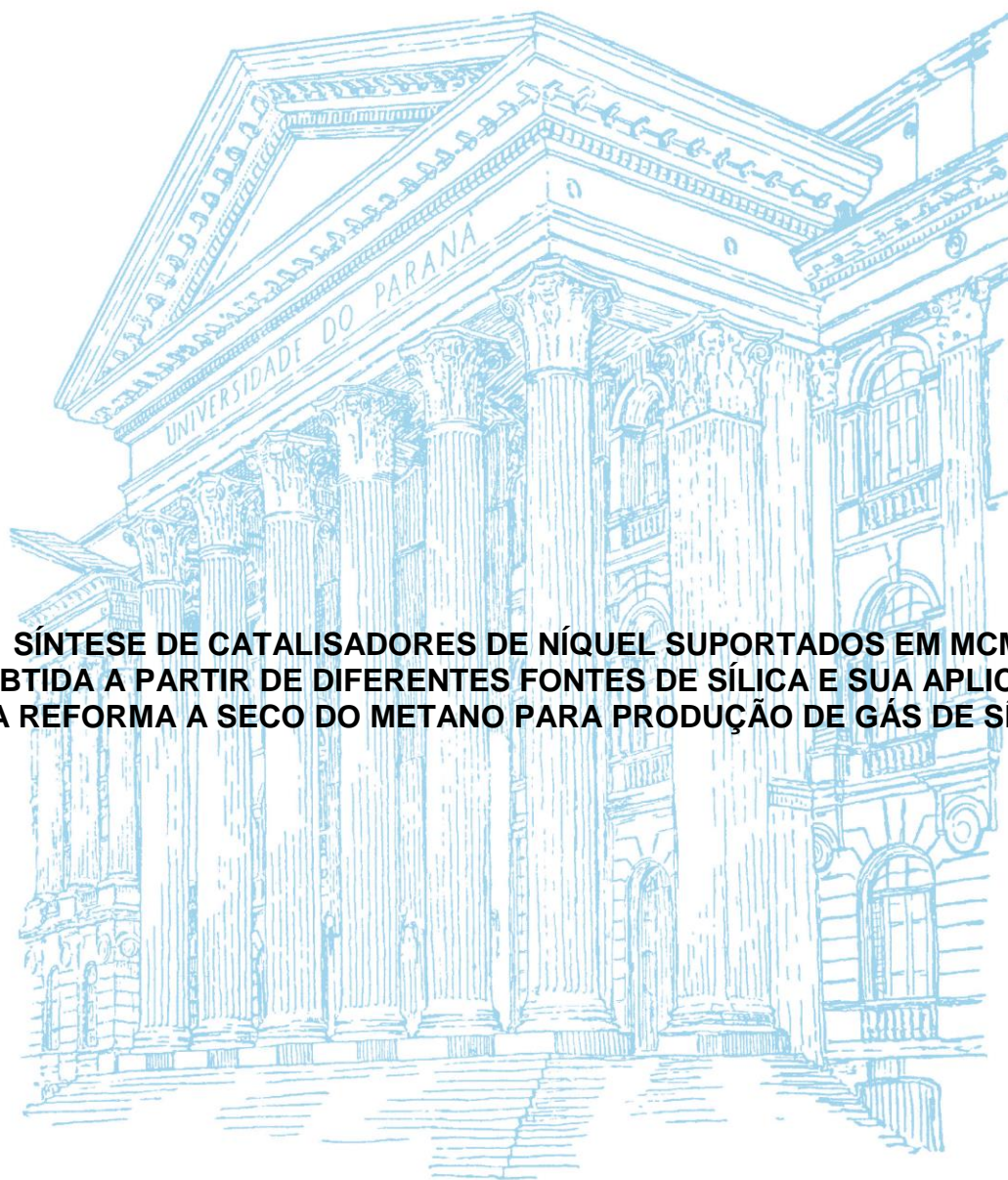


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAIARA AGUIAR

**SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM MCM-41
OBTIDA A PARTIR DE DIFERENTES FONTES DE SÍLICA E SUA APLICAÇÃO
NA REFORMA A SECO DO METANO PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE**



PALOTINA

2017

MAIARA AGUIAR

**SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM MCM-41
OBTIDA A PARTIR DE DIFERENTES FONTES DE SÍLICA E SUA APLICAÇÃO
NA REFORMA A SECO DO METANO PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais, no Curso de Pós-Graduação em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais, Setor de Palotina, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

PALOTINA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

A282 Aguiar, Maiara
Síntese de catalisadores de níquel suportados em MCM-41
obtida a partir de diferentes fontes de sílica e sua aplicação
na reforma a seco do metano para produção de gás de síntese
/ Maiara Aguiar. -- Palotina, 2017
106f.

Orientador: Helton José Alves
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná,
Setor Palotina, Programa de Pós-graduação em Tecnologias de
Bioprodutos Agroindustriais.

1. Fonte de sílica. 2. MCM-41. 3. Reforma a seco. 4. Gás de
síntese. I. Alves, Helton José. II. Universidade Federal do
Paraná. IV. Título.

CDU 620.92



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor PALOTINA
Programa de Pós-Graduação TECNOLOGIAS DE BIOPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em TECNOLOGIAS DE BIOPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MAIARA AGUIAR** intitulada: **Síntese de catalisadores de níquel suportados em MCM-41 obtida a partir de diferentes fontes de sílica e sua aplicação na reforma a seco do metano para produção de gás de síntese**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

PALOTINA, 26 de Junho de 2017.

HELTON JOSE ALVES

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

LEDA MARIA SARAGIOTTO COLPINI

Avaliador Interno (UFPR)

FERNANDO ALVES DA SILVA

Avaliador Externo (UTFPR)

Às mulheres da minha vida, minha
mãe, Marli, e minha irmã, Amanda.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida.

À UFPR – Palotina, por disponibilizar estrutura para realização do trabalho.

Ao programa de pós-graduação em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais. Aos professores por todo ensinamento.

Ao professor Dr. Helton José Alves, pela confiança, amizade e orientação.

Ao LabCatProBio da UFPR, ao CRC de São Carlos, ao Departamento de Engenharia Química da UEM de Maringá e à UNIOESTE de Toledo, pela ajuda com a realização das análises.

À minha família, em especial minha mãe Marli e minha irmã Amanda, que são minha base, meu porto seguro. Minha mãe amada pela sua força e coragem em sempre fazer de tudo para que eu pudesse me tornar a pessoa que sou.

Ao meu amor, Peterson, que chegou como um anjo, trazendo um anjinho chamado Guilherme, para me completar e dar mais sentido à minha vida.

Aos meus amigos do bloco de química da UFPR, Aline Bavaresco, Guilherme F. Lenz, Larissa D. Bortoli e Raquel M. Vilvert, sempre tão companheiros e compreensivos, cuja amizade é impossível de ser medida.

Aos amigos do LabCatProBio: Alan M. Fortes, Andressa Estevan, Andressa Neves, Eliane Soares, Jéssica V. Schaffer, Juliana Dotto, Lázaro Gasparrini, Michael Feroldi, Mônica Vieceli, Vanessa R. Bach, especialmente à Carine A. Schwengber, ao Rodolfo Schaffner, à Mabel K. A. Alves e à Bruna Machado; e ao amigo do LPB, Thompson Weiser.

Aos colegas de mestrado, que mais que colegas, se tornaram amigos, especialmente ao Agmar Ferreira, Gabrielle Peiter, Kátia Fagnani e Sheila Kunh, da linha de pesquisa em Biocombustíveis e Meio Ambiente.

A todos que de alguma maneira contribuíram, muito obrigada.

O que vale na vida não é o ponto de partida, e sim a caminhada. Caminhando e semeando, no fim terás o que colher.

(Cora Coralina)

RESUMO

A produção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) por meio da reforma a seco do metano (RS) chama a atenção por utilizar dois gases de efeito estufa (CH_4 e CO_2) contribuindo para minimizar impactos causados ao ambiente. Os catalisadores heterogêneos, combinação entre a fase ativa e o suporte, são fundamentais para o desempenho da reação. Os suportes devem apresentar características como estabilidade mecânica e alta área específica. A peneira molecular MCM-41 tem despertado interesse quanto a essas características, o que a torna interessante para ser usada como suporte de catalisadores em vários processos. Entre os reagentes para síntese deste suporte está a fonte de sílica, geralmente sintética, mas que pode ser substituída por uma fonte alternativa a fim de reduzir os custos do processo, como é o caso de alguns resíduos agroindustriais ricos em SiO_2 , entre eles a cinza de casca de arroz (CCA). O objetivo deste trabalho foi sintetizar MCM-41 a partir de fontes diferentes de sílica e avaliar sua aplicação como suporte de catalisadores de níquel em reação RS de metano para produção de gás de síntese. As peneiras moleculares foram sintetizadas utilizando como fonte de sílica tetraetil ortossilicato (TEOS) e CCA. Para síntese dos catalisadores, os suportes foram impregnados com 10, 20 e 50% de níquel. A CCA foi caracterizada por FRX; os suportes e catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fisissorção de N_2 , microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS) e, além disso, para os catalisadores foi feita análise de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD- NH_3). Para RS, utilizou-se reator tubular de fluxo contínuo, mistura molar 1:1 de $\text{CH}_4:\text{CO}_2$, temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$, VHSV $30\text{ L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Após os ensaios reacionais, os catalisadores foram submetidos à análise termogravimétrica (ATG). Ambos os suportes apresentaram propriedades características de MCM-41 conforme reportado na literatura. Na RS, o catalisador com melhor desempenho catalítico foi o 20Ni/MCM-41_TEOS, com resultados de fração molar de 55% para H_2 e 36% para CO, razão molar $\text{H}_2:\text{CO}$ de 1,5 e rendimento de H_2 e CO de 38% e 23%, respectivamente. Entre os catalisadores CCA, o melhor foi aquele impregnado com 50% de níquel, com fração molar e rendimento de 9% para H_2 e 16% para CO e razão molar $\text{H}_2:\text{CO}$ de 0,6. A baixa atividade catalítica dos catalisadores CCA, se comparados aos catalisadores TEOS, deve-se possivelmente à menor área específica obtida. Os catalisadores apresentaram baixos valores de perda de massa conforme resultados de ATG, indicando pequena quantidade de coque formado em relação à alumina. Na reação conduzida por 23 h com o catalisador 20Ni/MCM-41_TEOS, não ocorreu perda significativa de atividade catalítica. Diante dos resultados, concluiu-se que foi possível a síntese de MCM-41 a partir do resíduo agroindustrial CCA. A MCM-41 se mostrou promissora para ser aplicada em RS, com a vantagem de ser possível substituir a fonte de sílica sintética por uma fonte alternativa de menor custo, contribuindo para minimização de impactos causados ao ambiente devido ao aproveitamento de resíduos agroindustriais, como é o caso da CCA.

Palavras-chave: fonte de sílica, MCM-41, reforma a seco, gás de síntese.

ABSTRACT

Syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) production through dry reforming of methane (DR) draws attention by using two greenhouse effect gases (CH_4 and CO_2), contributing for reducing environmental impacts. Heterogenous catalysts, a combination between an active phase and a support, are fundamental for the performance of the reaction. The supports must present features as mechanic stability and high specific surface area. MCM-41 molecular sieve has aroused interest due to these features, which makes it interesting to be used as support for catalyst in many processes. Generally, synthetic silica source is among the chemicals reagents used for the synthesis of this support, but it can be replaced by an alternative source in order to reduce the process cost, like some agroindustrial waste rich in SiO_2 , as rice husk ash (RHA). The purpose of this work was to synthesize MCM-41 from different sources of silica and to evaluate its application as support for nickel based catalysts in DR reactions for syngas production. The molecular sieves were synthesized using tetraethyl orthosilicate (TEOS) and RHA. For the synthesis of the catalysts, the supports were impregnated with 10, 20 and 50% nickel. RHA was characterized by X-ray fluorescence (XRF); supports and catalysts by X-ray diffraction (XRD), N_2 physisorption, scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and, besides this, for the catalysts was made temperature programmed desorption of ammonia (DTP- NH_3). For DR, was used a continuous flow tubular reactor, 1:1 $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ mixture, temperature $700\text{ }^\circ\text{C}$, VHSV $30\text{ L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. The post-reaction samples were analysed by thermogravimetric analysis (TGA). Both supports showed characteristic features of MCM-41, according to related in literature. In DR, the catalyst with better catalytic performance was 20Ni/MCM-41-TEOS, with molar fraction results of 55% for H_2 and 36% for CO, molar ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ of 1,5 and yields of H_2 and CO of 38% and 23%, respectively. Among RHA catalysts, better result was obtained for that impregnated with 50% nickel, with molar fraction and yield of 9% for H_2 and 16% for CO and molar ratio $\text{H}_2:\text{CO}$ of 0,6. The lower catalytic activity of RHA catalyst, when compared to TEOS catalysts, can be attributed to the smaller specific surface area. The catalysts presented low values of mass loss according to TGA low results, indicating low coke formation compared to alumina. In the reaction conducted during 23 hours with the catalyst 20Ni//MCM-41-TEOS, it did not occur significant loss of catalytic activity. In front of this results, it concluded that it was possible the synthesis of MCM-41 using agroindustrial RHA waste. MCM-41 showed to be promising for application in DR, with the advantage of being possible replace synthetic silica source for an alternative and lower cost one, contributing for minimization of impacts on the environment due to the use of an agroindustrial waste like RHA.

Key-words: silica source, MCM-41, dry reforming, syngas.

LISTA DE FIGURAS

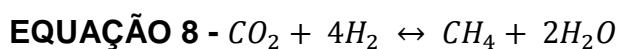
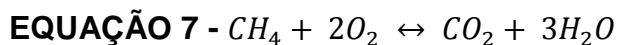
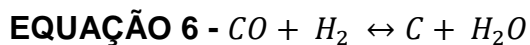
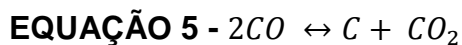
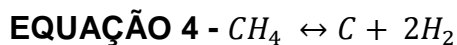
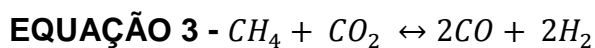
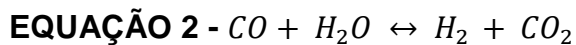
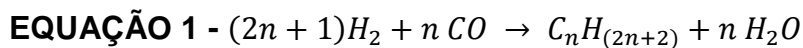
FIGURA 1 – DIAGRAMA DAS ETAPAS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA PARA PRODUÇÃO DO BIOGÁS.....	20
FIGURA 2 – COMBUSTÍVEIS E PRODUTOS SINTETIZADOS A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE	24
FIGURA 3 – PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE RECURSOS RENOVÁVEIS.....	25
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS E BÁSICOS DE LEWIS NA SUPERFÍCIE DA ALUMINA	29
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DOS ARRANJOS DE POROS DOS MATERIAIS DA FAMÍLICA M41S	36
FIGURA 6 – POSSÍVEIS MECANISMOS PARA A FORMAÇÃO DA MCM-41	37
FIGURA 7 – PADRÃO DE DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO MATERIAL POROSO DE ALTA QUALIDADE COM ESTRUTURA DO TIPO MCM-41	39
FIGURA 8 – TIPOS DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO	40
FIGURA 9 – CLASSIFICAÇÃO DAS HISTERESES	40
FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DA SÍLICA: CRISTALINA E AMORFA.....	42
FIGURA 11 – ESTRUTURA DO GRÃO DE ARROZ.....	45
FIGURA 12 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR [CTA+]Si-MCM-41 PELO MÉTODO GRÜN et al. (1999)	52
FIGURA 13 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR [CTA+]Si-MCM-41 PELO MÉTODO CHENG et al. (1997).....	53
FIGURA 14 – SUPORTES: a) MCM-41_TEOS; b) MCM-41_CCA	54
FIGURA 15 – CATALISADORES ANTES DA CALCINAÇÃO	56
FIGURA 16 – FLUXOGRAMA DO PREPARO DOS CATALISADORES	56
FIGURA 17 – ESQUEMA DO REATOR PARA REFORMA A SECO.....	60
FIGURA 18 – REATOR EM FORMATO DE “U” ACOPLADO AO REATOR.....	61
FIGURA 19 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N ₂	66
FIGURA 20 – DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME DE POROS DO SUPORTE E CATALISADORES TEOS.....	69
FIGURA 21 – DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME DE POROS DO SUPORTE E CATALISADORES CCA.....	70

FIGURA 22 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA SÍLICA CCA.....	71
FIGURA 23 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS SUPORTES	71
FIGURA 24 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS CATALISADORES.....	72
FIGURA 25 – PERFIL DE DESSORÇÃO DE AMÔNIA DOS CATALISADORES.....	74
FIGURA 26 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV: SÍLICA CCA	75
FIGURA 27 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV: (a) MCM-41_TEOS; (b) 10Ni/MCM-41_TEOS; (c) 20Ni/MCM-41_TEOS; (d) 50Ni/MCM-41_TEOS.....	76
FIGURA 28 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV: (a) MCM-41_CCA; (b) 10Ni/MCM-41_CCA; (c) 20Ni/MCM-41_CCA; (d) 50Ni/MCM-41_CCA.....	77
FIGURA 29 – MAPEAMENTO DE NÍQUEL OBTIDO POR EDS PARA OS CATALISADORES	79
FIGURA 30 – RAZÃO MOLAR $H_2:CO$	80
FIGURA 31 – FRAÇÃO MOLAR DOS PRODUTOS GASOSOS	81
FIGURA 32 – REPRESENTAÇÃO DA DISPERSÃO DE NÍQUEL NO SUPORTE MCM-41_TEOS.....	83
FIGURA 33 – CONVERSÃO DE CH_4 E CO_2	84
FIGURA 34 – RENDIMENTO DE H_2 E CO	84
FIGURA 35 – MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE ESTABILIDADE CATALÍTICA.....	86
FIGURA 36 – RAZÃO $H_2:CO$ DA REAÇÃO DE ESTABILIDADE CATALÍTICA	87
FIGURA 37 – ATG DOS CATALISADORES APÓS REAÇÃO	88
FIGURA 38 – MEV DOS CATALISADORES APÓS REAÇÃO	89
FIGURA 39 – CATALISADORES ANTES E APÓS REAÇÃO:.....	90

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA TÍPICA DO BIOGÁS.	21
TABELA 2 – PRINCIPAIS REAÇÕES DOS PROCESSOS ENVOLVIDOS NA REFORMA DO METANO.	26
TABELA 3 – ESTUDOS NA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE PELO PROCESSO DE REFORMA A SECO DO METANO.	31
TABELA 4 – CLASSIFICAÇÃO DOS POROS DE ACORDO COM SEU TAMANHO, SEGUNDO A IUPAC.	34
TABELA 5 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA TÍPICA POR FRX, EM ÓXIDOS, DA CINZA DE CASCA DE ARROZ APÓS TRATAMENTO QUÍMICO PRÉVIO.	46
TABELA 6 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CCA	65
TABELA 7 – PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS SUPORTES E CATALISADORES	67
TABELA 8 – EDS DOS SUPORTES E CATALISADORES	78

LISTA DE EQUAÇÕES



EQUAÇÃO 9 - $m_{sal} = \frac{\% met * m_{sup} * M_{msal}}{M_{met} * (100 - \% met)}$

EQUAÇÃO 10 - $\% CH_4 (conversão) = \frac{\eta_{CH_4 inicial} - \eta_{CH_4 final}}{\eta_{CH_4 inicial}} \times 100$

EQUAÇÃO 11 - $\% CO_2 (conversão) = \frac{\eta_{CO_2 inicial} - \eta_{CO_2 final}}{\eta_{CO_2 inicial}} \times 100$

EQUAÇÃO 12 - $\% H_2 (rendimento) = \frac{\eta_{H_2 produzido}}{2 \times \eta_{CH_4 inicial}} \times 100$

EQUAÇÃO 13 - $\% CO (rendimento) = \frac{\eta_{CO produzido}}{\eta_{CO_2 inicial} + \eta_{CH_4 inicial}} \times 100$

EQUAÇÃO 14 - Razao molar $\frac{H_2}{CO} = \frac{\eta_{H_2 produzido}}{\eta_{CO produzido}}$

EQUAÇÃO 15 - $F_i = \frac{\eta_{saída}}{(\eta_{CH_4} + \eta_{CO_2} + \eta_{H_2} + \eta_{CO})_{saída}}$

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG	- Análise Termogravimétrica
BET	- Brunauer-Emmett-Teller
BJH	- Barret-Joyer-Halenda
CA	- casca de arroz
CCA	- cinza de casca de arroz
DRX	- difratometria de raios X
EDS	- espectrometria de energia dispersiva de raios x
FRX	- fluorescência de raios X
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	- microscopia eletrônica de varredura
RS	- reforma a seco
TEOS	- tetraetilortosilicato
TG	- termogravimetria
TPD-NH ₃	- dessorção de amônia à temperatura programada
VHSV	- volumetric hour space velocity

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivo Geral.....	16
1.1.2	Objetivos Específicos	16
2	REVISÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1	ENERGIAS RENOVÁVEIS.....	18
2.2	BIOGÁS.....	19
2.3	GÁS DE SÍNTESE.....	22
2.3.1	Hidrogênio	24
2.4	REFORMA A SECO (RS).....	26
2.5	SUPORTES MESOPOROSOS DE CATALISADORES	34
2.5.1	MCM-41	35
2.5.2	Fontes de sílica.....	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1	CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ	51
3.2	SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR [CTA+]SI-MCM-41	51
3.2.1	Calcinação do suporte	54
3.3	PREPARO DOS CATALISADORES	54
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES.....	56
3.4.1	Fisissorção de Nitrogênio	57
3.4.2	Difratometria de raios X (DRX)	57
3.4.3	Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH ₃)	58
3.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	59
3.4.5	Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS).....	59
3.4.6	Análise termogravimétrica (ATG).....	59
3.5	TESTES CATALÍTICOS	60
3.5.1	Reator para RS.....	60
3.5.2	Preparo do reator.....	61
3.5.3	Ativação do catalisador.....	62
3.5.4	Ensaio reacional.....	62
3.5.5	Análise do produto gasoso	63
4	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	65

4.1	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	65
4.2	FISSORÇÃO DE N ₂	66
4.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	70
4.4	DESSORÇÃO DE AMÔNIA A TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-NH ₃) 73	
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	74
4.6	ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS).....	78
4.7	ENSAIOS REACIONAIS.....	80
4.7.1	Estabilidade catalítica	85
4.7.2	Análise de Coque	87
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
	REFERÊNCIAS.....	94

1 INTRODUÇÃO

O uso de energias renováveis tem se mostrado como uma necessidade para a estabilidade e desenvolvimento da humanidade a longo prazo, onde a demanda energética deverá ser suportada por tecnologias que sejam sustentáveis a partir dos pontos de vista ambiental, econômico e social. Dessa forma, este sistema deve ser baseado em recursos que sejam renováveis ou que apresentem grande disponibilidade uma vez que não deve causar grandes mudanças no nosso ecossistema.

O biogás se apresenta como um exemplo de energia renovável. É resultante da biodegradação anaeróbia de matéria orgânica e composto em sua maioria pelos gases metano e dióxido de carbono, sendo que a presença destes torna o biogás atrativo do ponto de vista ambiental uma vez que o CH_4 e o CO_2 são gases de efeito estufa e sua aplicação em processos para geração de energia contribui para a diminuição potencial de poluição causada ao ambiente.

Por apresentar grande versatilidade, o biogás pode ser aplicado na produção de energia elétrica pela conversão de sua energia química em energia mecânica, na co-geração de energia térmica e pode ser aplicado como combustível em motores automotivos.

No entanto, novas alternativas para uso do biogás devem ser exploradas a fim de consolidar sua importância e agregar valor ao produto. Processos de reforma para produção de gás de síntese são exemplos de processos catalíticos considerados promissores nesse sentido.

Os processos de reforma para produção de gás de síntese ocorrem a baixas pressões e altas temperaturas, entre 600 e 900 °C. Sendo assim, processos catalíticos mais eficientes requerem melhorias na atividade, seletividade catalítica e estabilidade dos catalisadores frente aos agentes que provocam sua desativação e envenenamento, o que se torna possível a partir do desenvolvimento de novos materiais com estrutura mais bem definida e maior dispersão de sítios ativos.

Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41, da família M41S desenvolvida pelo grupo Mobil Oil em 1992 são materiais com propriedades interessantes, como elevada área específica, grande volume de poros e boa distribuição do tamanho de poros. Essas características o tornam um material capaz de servir adequadamente como suporte de catalisadores em diversas reações.

As condições de preparo da MCM-41 influenciam na sua obtenção e entre os componentes utilizados para sua síntese está a sílica que geralmente provém de uma fonte comercial, como é o caso do tetraetilortosilicato (TEOS), um precursor de sílica caro, sendo este o principal problema para o processo. Dessa forma deve ser dada uma atenção especial para as fontes alternativas de sílica.

Nos processos agroindustriais, de modo geral, há formação de resíduos que precisam ser tratados de forma a diminuir e até mesmo eliminar os impactos ambientais que estes podem causar. Sendo assim, muitas indústrias estão buscando transformar estes resíduos em co-produtos que muitas vezes apresentam grande interesse comercial.

A cinza de casca de arroz é rica em sílica de alta reatividade. A casca de arroz é usada nas próprias indústrias para processos de secagem e parboilização. Porém essas empresas geralmente não têm condições de dar um destino correto à cinza da casca de arroz que acaba por ser lançada ao ambiente de maneira inadequada. O reaproveitamento deste resíduo contribui para diminuição das agressões causadas ao ambiente.

Vários trabalhos propõem fontes alternativas de sílica para síntese da peneira MCM-41 apresentando bons resultados. No entanto, o uso deste material como suporte de catalisadores empregados em processos de reforma, principalmente, a reforma a seco de metano para produção de gás de síntese, é muito recente e praticamente não há dados quanto a esta aplicação.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar catalisadores de níquel suportados em peneira molecular MCM-41, obtida a partir de fonte de sílica convencional e de um resíduo agroindustrial, para serem empregados na reforma a seco do metano.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- a) Sintetizar o suporte MCM-41 utilizando TEOS (convencional) e cinza de casca de arroz (alternativa) como fontes de sílica;

- b) Variar a concentração de níquel nos catalisadores e avaliar o efeito sobre as propriedades requeridas;
- c) Caracterizar os materiais obtidos e comparar quanto às suas propriedades físico-químicas;
- d) Testar os catalisadores e avaliar o seu desempenho no processo de reforma do CH_4 na presença de CO_2 para a produção de gás de síntese;
- e) Avaliar o potencial que a sílica de cinza de casca de arroz possui na substituição do TEOS, considerando os resultados obtidos nos ensaios reacionais.

2 REVISÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS

A queima de combustíveis fósseis contribui diretamente para o efeito estufa devido à emissão de CO₂ que afeta o ambiente causando desequilíbrios como, por exemplo, o derretimento das calotas polares e, além disso, conforme a população mundial cresce a busca por uma maior qualidade de vida se torna constante, provocando aumento na demanda de energia pela sociedade. Tais fatores fazem com que sejam tomadas medidas alternativas a fim de substituir os combustíveis fósseis, tanto em termos relacionados à redução da disponibilidade desses quanto à minimização de danos causados ao ambiente. Uma alternativa que está em constante evolução está voltada para o uso das energias renováveis (SILVA, 2017; FERREIRA E LEITE, 2010).

O suprimento energético está em foco não só pelas questões acerca da disponibilidade futura de combustíveis de origem fóssil, mas também em relação ao uso das fontes renováveis, como a energia solar, eólica, hidrelétrica. Algumas restrições como a variação na disponibilidade da radiação solar, localização e qualidade de solos e águas afetam o potencial econômico do uso dessas fontes. Sendo assim é necessário que sejam desenvolvidas tecnologias a fim de aperfeiçoar este uso, que podem contribuir no suprimento dos serviços de energia. A introdução de políticas públicas adequadas pode contribuir para o desenvolvimento tecnológico, estimulando o consumo de recursos de maneira eficiente, uso de processos de conversão limpos e de fontes renováveis (FUKUROSAKI, 2011).

Fontes renováveis são repostas de maneira rápida pela natureza em relação a sua utilização energética, no caso das águas dos rios, mares, sol, ventos; ou pelo manejo de acordo com as necessidades humanas, como a biomassa (cana-de-açúcar, biomassa florestal, resíduos animais, humanos e industriais), a qual se apresenta como fonte energética alternativa renovável de grande flexibilidade para suprir a necessidade na produção de energia elétrica assim como para mover o setor de transportes, desde que utilizados processos tecnológicos modernos e eficientes (CORTEZ et al., 2008; BRAND, 2010).

A matriz energética brasileira é representada em 42% pelas energias renováveis segundo dados do Balanço Energético Nacional (BEN, 2016). O Brasil,

pelo seu extenso território com mais de 8,5 milhões de km², possui terra abundante para bioenergia, pois apenas cerca de 9% de sua terra são usadas para agricultura, sendo assim, um exemplo na produção de biocombustíveis sem afetar a produção de alimentos (IBGE, 2016).

Os avanços no campo do agronegócio têm sido significativos, aumentando a geração de resíduos que está diretamente associada ao desperdício no uso de insumos durante a produção industrial, às perdas que ocorrem entre a produção nas lavouras e o consumo, e aos materiais gerados ao longo dos processos industriais que a princípio não possuem valor agregado. No entanto, estes resíduos podem representar perda de biomassa e de nutrientes e, devido ao elevado custo para tratamento e transporte, acabam quase sempre dispostos no ambiente de maneira inadequada, causando poluição e agredindo a saúde pública (ROSA et al., 2011).

A minimização ou reuso de resíduos e o uso de produtos e subprodutos agropecuários em substituição aos recursos não renováveis estão em foco. Os resíduos agroindustriais de origem vegetal (frutas, madeiras, oleaginosas, etc.) e origem animal (laticínios, aquicultura, etc.) apresentam constituintes variados em suas composições, os quais podem levar a produção de biocombustíveis (ROSA et al., 2011).

Nesse contexto, pode-se definir o termo biocombustível como qualquer combustível originado a partir de matéria orgânica ou óleos combustíveis de origem vegetal (IPCC, 2009; FERREIRA E LEITE, 2010).

2.2 BIOGÁS

Como alternativa energética, o biogás é uma espécie de biocombustível que se mostra bastante promissor. É resultante da biodegradação anaeróbia da matéria orgânica cuja composição está relacionada às características do resíduo usado como substrato e às condições de operação as quais o biodigestor, equipamento usado para produção do biogás, é submetido (pH, temperatura, composição dos sólidos) (SOUZA et al., 2010).

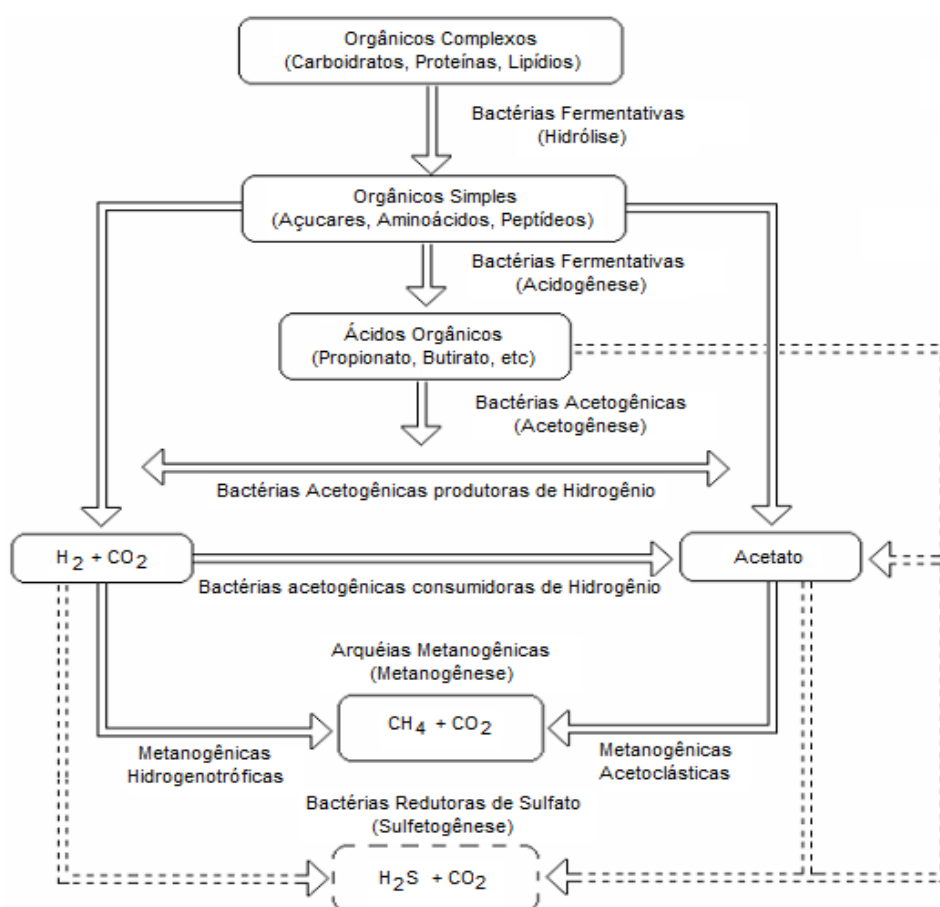
São muitos os substratos que podem passar pela digestão anaeróbica para a produção de biogás: resíduos de operações agrícolas e industriais (CHEN et al. 2008); resíduos de animais (AVCIOĞLU E TÜRKER 2012; LIJÓ et al., 2014);

silagem de milho (LIJÓ et al., 2014); resíduos lignocelulósicos obtidos de diversas fontes (SOUZA et al., 2010; BROWN et al., 2012; ZIEMIŃSKI et al., 2012).

São quatro as principais etapas para produção do biogás: na etapa inicial, chamada hidrólise, ocorre a degradação da matéria orgânica complexa (cadeias longas) em materiais dissolvidos mais simples, como mono e dissacarídeos. Em seguida, na acidogênese, os produtos solúveis originados na hidrólise são convertidos em diversos compostos como amônia, sulfeto de hidrogênio, gás carbônico e hidrogênio. Na etapa seguinte, acetogênese, ocorre uma diminuição do pH em virtude da presença de íons hidrogênio e da formação de ácido acético e propiônico. Por último, na metanogênese, ocorre a formação do metano e dióxido de carbono pela ação de arqueias metanogênicas (INOUE, 2008).

Na FIGURA 1 consta um diagrama com as etapas da digestão anaeróbia para produção de biogás.

FIGURA 1 – DIAGRAMA DAS ETAPAS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA PARA PRODUÇÃO DO BIOGÁS



FONTE: Inoue (2008).

O biogás pode ser aproveitado de diversas maneiras. Pode ser usado na queima direta em fogões, no aquecimento de fornalhas, caldeiras, secadores e incubadoras, na alimentação de motores de combustão interna convencionais, uma vez que pode ser usado para produção de energia térmica, elétrica e mecânica (COIMBRA-ARAÚJO et al., 2014).

O metano e o dióxido de carbono são os principais constituintes do biogás respectivamente, conforme mostra a Tabela 1; sulfeto de hidrogênio, nitrogênio, hidrogênio e monóxido de carbono podem se apresentar em menores concentrações (SOUZA et al., 2010).

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA TÍPICA DO BIOGÁS.

Composto	Quantidade
CH ₄	55-70 (vol%)
CO ₂	30-45 (vol%)
H ₂ S	500-4000 (ppm)
NH ₃	100-800 (ppm)
H ₂	<1 (vol%)
N ₂	<1 (vol%)
O ₂	<1 (vol%)
H ₂ O	<1 (vol%)

FONTE: Alves et al. (2013).

A presença acentuada de metano e dióxido de carbono no biogás torna este biocombustível muito atrativo do ponto de vista ambiental para ser aplicado em processos para a geração de energia, uma vez que o CH₄ e o CO₂ são gases de efeito estufa e com isso ocorre uma diminuição potencial de poluição causada ao ambiente (COELHO et al., 2006).

A reforma do biogás para a produção de gás de síntese é um dos processos promissores da atualidade, uma vez que o H₂ produzido pode ser usado em células a combustível para geração de energia elétrica. Dessa forma, grande importância em pesquisas tem sido dada à adequação e desenvolvimento de tecnologias que garantam rotas energéticas mais eficientes para o aproveitamento do biogás (ALVES et al., 2013).

Um problema na produção do biogás é a presença do sulfeto de hidrogênio (H₂S) neste biocombustível. O H₂S é componente indesejável que por ser corrosivo

em contato com água pode danificar equipamentos e demais acessórios usados no processo para obtenção de energia (COELHO et al., 2006).

Portanto, para os processos de reforma de biogás para produção de gás de síntese, é necessário primeiramente que seja feita a remoção das espécies indesejadas, como o H_2S . Essa remoção pode ser feita de duas maneiras: a) por meio de processos físico-químicos, como é o caso dos processos de absorção em soluções aquosas, adsorção química de H_2S em adsorventes, com consequente formação de sulfureto metálico e lavagem com solventes, e b) por processos biológicos, onde organismos vivos como as tiobactérias quimiotróficas consomem os contaminantes devido a sua ação como oxidantes nos biofiltros de enxofre, filtros biotânque e unidades de biodepuração, convertendo os agentes nocivos para formas menos agressivas (ALVES et al., 2013).

2.3 GÁS DE SÍNTESE

O gás de síntese é uma mistura gasosa formada, principalmente, por hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). Pode ser obtido por processos de conversão indireta do gás natural, ou seja, o metano é convertido em gás de síntese por meio de reforma a vapor, reforma a seco, oxidação parcial ou com processos combinados, como a reforma autotérmica do metano. Pode ser obtido também por meio da gaseificação que é a conversão de combustíveis sólidos ou líquidos pesados ricos em carbono em uma mistura gasosa quando submetidos a altas temperaturas (MACIEL, 2007; FUKUROSACKI, 2011).

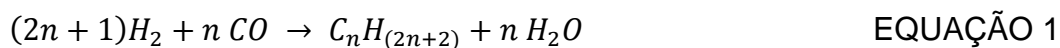
Em reações de oxidação parcial, por exemplo, para conversão de metano em gás de síntese, os catalisadores de metais de transição, em particular Ni e Rh, são considerados os mais promissores do ponto de vista industrial, uma vez que os metais nobres apresentam alto custo e disponibilidade limitada (DE SMET et al., 2001).

Os processos que envolvem a conversão do metano requerem pesquisas constantes com novos catalisadores e equipamentos devido à alta estabilidade desta molécula, característica essa que leva a dificuldades para produção de gás de síntese e demais combustíveis (MACIEL, 2007).

Em larga escala, a reforma de hidrocarbonetos leves, como o metano, presente no gás natural está entre as técnicas mais empregadas na produção de

hidrogênio por meio da produção de gás de síntese, sendo necessária a remoção de CO para obtenção de H₂ de alta pureza. Este processo, no entanto, que acarreta um custo relativamente elevado torna oportuna a busca por tecnologias que garantam uma maior razão H₂:CO, permitindo a remoção do CO com baixo custo (ALVES et al., 2013).

A partir do gás de síntese podem ser produzidos hidrocarbonetos líquidos por meio da síntese de Fischer-Tropsch, os quais geram hidrocarbonetos lineares de pesos moleculares variados conforme a EQUAÇÃO 1, que são combustíveis (gasolina, querosene, metanol, etanol, hidrogênio, dentre outros) com baixo potencial poluidor, devido à baixa concentração de enxofre e aromáticos (MACIEL, 2007).



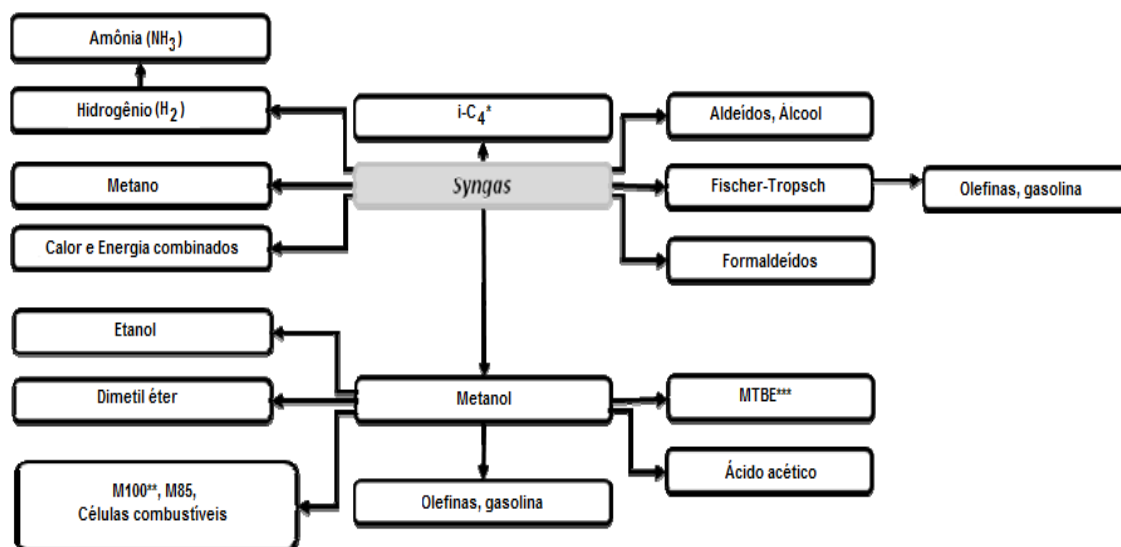
Uma reação secundária de grande importância neste processo é a reação de deslocamento gás-água conforme EQUAÇÃO 2, que proporciona aumento na obtenção de H₂ quando desejável (SCHULZ, 1999):



Fatores como tipo de catalisador, temperatura e tipo de processo utilizado influenciam na formação dos produtos que podem variar entre a produção de metano e hidrocarbonetos de maior peso molecular, como olefinas e parafinas. Os catalisadores considerados mais adequados para a reação de Fischer-Tropsch são: o ferro, que tem baixo custo e elevada atividade, opera a temperaturas maiores que 300 °C e requer razão H₂/CO em torno de 0,6; e o cobalto, por apresentar também alta atividade, operar a temperaturas entre 200 e 300 °C e requerer elevada razão H₂:CO (~2,0), dispensando na maioria das vezes a reação deslocamento gás-água. Estes metais ativos geralmente têm como suportes materiais que possuem elevada área específica tais como sílica e/ou alumina (SCHULZ, 1999; LORA et al., 2006).

Na FIGURA 2 pode ser observado um diagrama com os principais produtos e combustíveis gerados a partir do gás de síntese.

FIGURA 2 – COMBUSTÍVEIS E PRODUTOS SINTETIZADOS A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE



* i-C₄ combustíveis iso-sintéticos (i-C₄ hidrocarbonetos)

** M100 refere-se a metanol puro, enquanto M85 refere-se à mistura de 15% vol. de gasolina com 85% vol. metanol. Esta terminologia geralmente se aplica ao metanol usado como combustível

*** MTBE refere-se à metil terc-butil éter, produto da reação do metanol com isobuteno.

FONTE: Fukurosaki (2011).

2.3.1 Hidrogênio

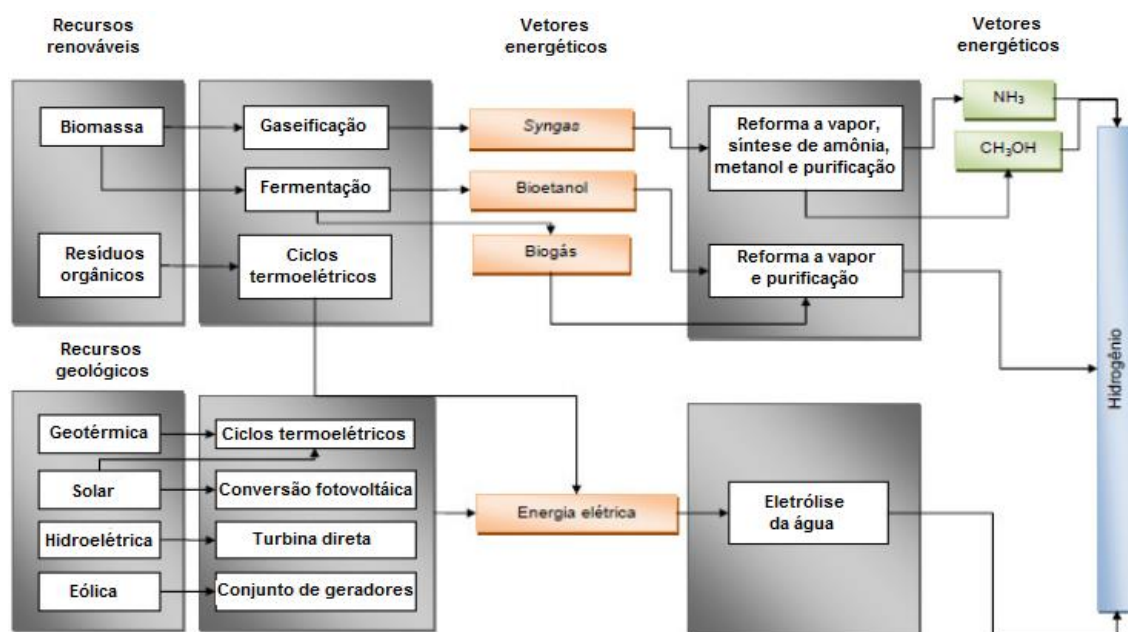
O hidrogênio, elemento que compõe o gás de síntese, apresenta-se cada vez mais necessário e importante em termos de formação de derivados e também para fins energéticos (MACIEL, 2007).

É o elemento químico mais simples, sendo composto por um elétron e um próton (CRUZ, 2010a) e pode se apresentar como o gás diatômico (H₂), sua forma molecular. Além do alto poder calorífico que possui (maior que qualquer outra substância conhecida, 121.000 KJ/kg), o produto de sua combustão é somente água, sendo considerada uma energia limpa (ALVES et al., 2013).

O H₂ é considerado um vetor energético, uma vez que pode ser aplicado como combustível para a geração de energia térmica, combustível para transporte, eletricidade, produção de alimentos, compostos químicos como a síntese da amônia e metanol, na petroquímica e em células a combustível, com a finalidade de transformar energia química em energia elétrica com até 60% de eficiência (CAPAZ E MARVULLE, 2006; MACIEL, 2007; ABÁNADES et al., 2016).

São diversas as formas para produção de H_2 uma vez que este pode ser obtido de fontes fósseis ou renováveis, por processos variados, como por exemplo, a reforma a vapor, a gaseificação, a oxidação parcial e a pirólise (FIGURA 3), o que o colocam como um elemento importante na integração entre tecnologias diversas.

FIGURA 3 – PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE RECURSOS RENOVÁVEIS



FONTE: Fukurosaki (2011).

Métodos como a eletrólise da água, reforma a vapor, gaseificação de biomassa e de resíduos, usados para produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis causam entusiasmo do ponto de vista político, acadêmico e industrial, visto que estas fontes são em sua maioria de disponibilidade geográfica considerável, como a energia solar, eólica e de biomassa, sendo esta última proveniente de resíduos agroindustriais, agrícolas e outros. No entanto, além da importância quanto ao uso a que se destina este combustível, devem ser avaliadas as repercussões ecológicas, sociais e econômicas quanto à escolha da fonte de origem e do tipo de processo de produção do hidrogênio (FUKUROSAKI, 2011).

Dois fatores dificultam que o H_2 seja usado em substituição ao petróleo: os processos para obtenção de H_2 , que são caros e utilizam combustíveis fósseis, sendo que hoje o hidrogênio é predominantemente produzido a partir da reforma a

vapor do gás natural em grande escala (GALVITA et al., 1997; MARTIN et al., 2016); o sistema de armazenamento, um dos principais empecilhos para que a tecnologia do hidrogênio tenha uma infra-estrutura estabelecida, pois além da questão de segurança, este combustível deve ser liquefeito ou submetido a pressões muito elevadas devido às suas características físico-químicas.

2.4 REFORMA A SECO (RS)

Reforma pode ser definida como um processo endotérmico ou exotérmico que converte combustíveis líquidos, sólidos ou gasosos em gases que podem ser utilizados como combustível.

Os processos de reforma para produção de gás de síntese a partir do metano são: reforma a vapor do metano, oxidação parcial do metano, reforma autotérmica, reforma a seco (RS) e reforma a seco oxidativa. As equações apresentadas na Tabela 2 mostram as principais reações envolvidas nos processos de reforma do metano:

TABELA 2 – PRINCIPAIS REAÇÕES DOS PROCESSOS ENVOLVIDOS NA REFORMA DO METANO.

Equação	Tipo de Reação	Entalpia de reação ΔH_{298} (kJ/mol)	Nome da Reação
3	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	+247,0	Reforma a seco
2	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41,0	Deslocamento gás-água (<i>Water-Gas Shift</i>)
4	$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$	+75,0	Decomposição do metano
5	$2CO \leftrightarrow C + CO_2$	-172,0	Boudouard
6	$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$	-131,0	Redução/decomposição do CO
7	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$	-802,0	Combustão
8	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	+165,00	Metanação

FONTE: Adaptado de Alves et al. (2013).

O processo de RS do metano para produção de gás de síntese é de grande interesse, principalmente por: a) ser um processo que utiliza dois gases de efeito estufa, o CO_2 e o CH_4 ; b) o produto gasoso produzido ser utilizado como uma primeira etapa na produção de combustíveis líquidos por meio da síntese de Fischer-Tropsch, assim como para outros compostos químicos importantes, como amônia, metanol ou éter dimetílico (GARCÍA-VARGAS et al., 2014); c) dispensar demais insumos como a água ou o oxigênio, evitando assim outros tipos de reações

paralelas, como as que ocorrem na reforma a vapor e na reforma oxidativa parcial, respectivamente.

A RS do metano, ou reforma do metano com dióxido de carbono, é um processo endotérmico que utiliza baixas pressões e temperaturas de 600 a 900 °C. A razão molar em torno de 1:1 a 1,5:1 para CH_4/CO_2 , leva a razão molar de H_2/CO de 1:1 (ADESINA, 2012; OYAMA et al., 2012; MESHKANI et al., 2014), sendo essa uma das características principais que determina as possíveis aplicações do gás de síntese.

Com a reação principal (EQUAÇÃO 3) podem ocorrer reações paralelas como a decomposição do metano e/ou do monóxido de carbono (EQUAÇÕES 4 e 6), metanação (EQUAÇÃO 8), reação de Boudouard (EQUAÇÃO 5) e deslocamento gás-água inversa (EQUAÇÃO 2) (ALVES et al., 2013; MESHKANI et al., 2014).

As condições sob as quais ocorre a RS do metano permitem a formação de carbono (EQUAÇÕES 4 e 5). A reação principal (EQUAÇÃO 3) consiste das reações 4 e 5 inversa. O carbono formado na reação 4, a princípio, é consumido rapidamente na reação 5 reversa e, em menor extensão, na reação 6 reversa. No entanto, se a reação 4 ocorre mais rapidamente que as reações de remoção de carbono (EQUAÇÕES 5 e 6), ocorre depósito de carbono, podendo levar à desativação do catalisador (DOS SANTOS, 2007).

Nesse sentido, os catalisadores, materiais essenciais nos processos de reforma, devem, além de acelerar a reação global, ajustar etapas elementares, como, por exemplo, contribuir para que não ocorra a deposição de carbono (DOS SANTOS, 2007).

Algumas variáveis caracterizam um catalisador, sendo possível destacar: tamanho dos poros, área específica, localização da fase ativa, interação da fase ativa com o suporte, tamanho das partículas, propriedades mecânicas e estabilidade térmica (SCHMAL, 2011). Basicamente, os catalisadores são compostos pela fase ativa e pelo suporte e, em alguns casos, por promotores.

Para a RS do metano, a concepção de catalisador heterogêneo está na combinação da fase ativa (metal) que é depositada na superfície de um suporte geralmente inativo. A fase ativa é onde ocorre a reação química e como tal são geralmente usados metais como Ni, Co, Ni-Cu, Pt, Rh ou Pd. No processo de RS, o níquel e o cobalto têm despertado maior interesse e, apesar de os catalisadores de níquel serem mais vulneráveis à formação de coque e sinterização, levando à

desativação do catalisador sob as condições do processo de RS, apresentam boa atividade catalítica, baixo custo e ampla disponibilidade (HORVÁTH et al., 2017; WU et al., 2014; HUANG et al., 2016).

No entanto, muitos esforços estão voltados para o desenvolvimento de catalisadores que sejam resistentes à formação de coque, efetivos na formação de gás de síntese e que exibam funcionamento estável em longo prazo (BEREKETIDOU E GOULA, 2012).

Outro sério problema com relação aos catalisadores é a sinterização de partículas, o que influencia diretamente na estabilidade do catalisador (WANG e LU, 1998). O processo de sinterização ocorre devido à submissão dos catalisadores às altas temperaturas das reações de reforma que causam aglomeração de cristais e crescimento das partículas de metal os quais se depositam sobre o suporte (ALMEIDA, 2012).

Em 2001, Song e Pan propuseram a tri-reforma (FARNIAEI et al., 2014). García-Vargas et al. (2014) utilizaram vários catalisadores para testar esta combinação dos processos de reforma a vapor, reforma a seco e oxidação parcial do metano, a fim de minimizar os efeitos negativos, como a formação de coque e o alto consumo de energia, e ainda modificar a razão molar H_2/CO . Obtiveram razões H_2/CO elevadas com este processo, 1,86 para Ni/Al_2O_3 e 1,89 Ni/SiC , enquanto para o processo de RS as razões H_2/CO ficaram em torno de 0,77 e 0,89 para estes mesmos catalisadores, respectivamente.

Wang e Lu (1998) verificaram a influência do emprego de diferentes suportes no desempenho de catalisadores, utilizando metais como níquel, paládio e ródio e concluíram que a atividade, seletividade e estabilidade catalítica variam de acordo com o tipo de suporte empregado.

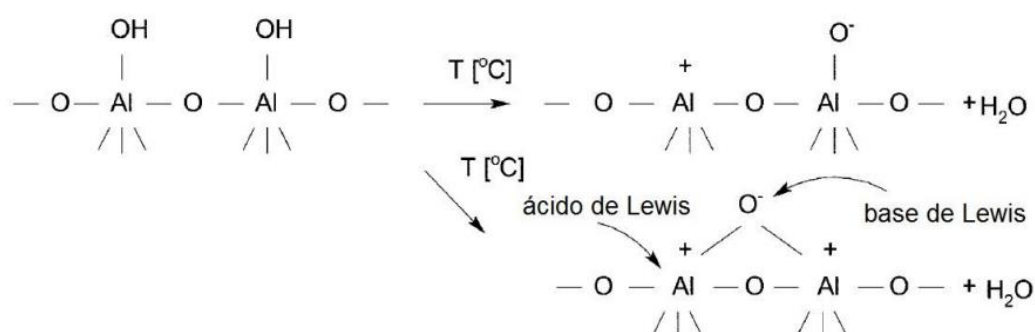
Graças ao suporte o catalisador apresenta maior resistência mecânica, porosidade e maior área específica, levando ao aumento da dispersão da fase ativa. Segundo Bereketidou e Goula (2012), ao dispersar metais nobres ou de transição, por exemplo, o níquel, em suportes como a alumina (Al_2O_3), têm-se obtido catalisadores eficientes para aplicação em processos de RS.

Vários trabalhos mostram o uso da alumina como suporte de catalisadores de níquel para ser aplicado na RS (Tabela 3). No entanto, a alumina apresenta acidez e, para ser utilizada em reações de RS do metano, requer adição de promotores para minimizar a formação de coque.

As características ácido-básicas da alumina se dão pela presença de grupos hidroxila (-OH) ou moléculas de água na sua superfície, em coordenação com íons alumínio e oxigênio. A alta área específica da estrutura cristalina da alumina apresenta maior número de íons alumínio ou oxigênio insaturados na superfície, favorecendo a adsorção de água e estes grupos adsorvidos (-OH) se comportam como ácidos de Brønsted. Quando os grupos -OH são dessorvidos, formam-se ácidos de Lewis, que são os sítios ativos responsáveis por tornar a alumina mais ativa em reações químicas, e no caso da RS, pode favorecer reações adversas, como a formação de coque na superfície do catalisador (CORDEIRO, 2015; IVANOVA, 2012). Na FIGURA 4 estão representados os sítios ácidos e básicos de Lewis na superfície da alumina, considerados como os centros catalíticos deste suporte.

A adição de promotores que não possuem atividade catalítica minimiza o depósito de carbono e a sinterização de metal ativo no catalisador por interferir na acidez/basicidade deste ao oxidar o carbono adsorvido (BACH, 2016).

FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS E BÁSICOS DE LEWIS NA SUPERFÍCIE DA ALUMINA



FONTE: Kasprzyk-Hordern (2004).

Foo et al. (2011) verificou melhor reatividade catalítica e estabilidade da reação de RS de metano com a adição de óxidos metálicos de lantanídeos como promotores (Ce, Pr e Sm) em catalisadores Co-Ni suportados em alumina, mostrando maior resistência ao carbono e diminuindo a concentração de sítios ácidos conforme resultados obtidos por análise de TPD-NH₃.

Bach (2016), avaliou os efeitos da adição de magnésio como promotor em catalisadores de níquel suportados em alumina e observou que sua aplicação no processo de reforma a seco do metano se mostrou eficiente. Verificou resistência à formação de coque, maior dispersão do metal, melhoria na interação entre o suporte e a fase ativa. As conversões de CH_4 e CO_2 não foram influenciadas significativamente pela presença de Mg. Em relação à produção de CO, esta foi maior com maiores teores de Mg no catalisador. Para a produção de H_2 a adição de Mg não interferiu de maneira significativa. A razão H_2/CO ficou próxima de 1 para os catalisadores com 5% e 10% de Mg.

Bahari et al. (2016) investigaram os efeitos da promoção de La em catalisadores de 10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a RS de etanol a 700°C . Ao avaliarem a atividade catalítica e seletividade com catalisador com 2% de La, as conversões de etanol e CO_2 foram de 45 e 30%, respectivamente, a 50 kPa, e a razão H_2/CO chegou a 1,4 nessa mesma pressão. A atividade catalítica foi avaliada também variando a concentração de La a pressões de 20 e 50 kPa, sendo que a conversão ótima foi com 3% de La para ambas as pressões.

Omogbe et al. (2016) verificou que catalisadores de níquel suportados em SBA-15 com promotores La apresentaram estabilidade na conversão de CH_4 e CO_2 por 24 h, com valores próximos a 95% de conversão para os dois gases, enquanto que o mesmo catalisador com promotor Ce e também sem a presença de promotor apresentaram decréscimo gradual nas conversões com o decorrer do tempo de 24 h.

Estudos na área de catálise têm sido incentivados atualmente devido à necessidade de desenvolvimento de processos que sejam limpos em relação aos resíduos químicos gerados e que apresentem baixo custo de produção, visando melhorias nos processos que empregam elevados níveis de energia, mas que apresentam baixo rendimento e seletividade. Diante disso, o processo de RS de metano pode ser utilizado para a produção de gás de síntese visto que consome parte de gases que promovem o efeito estufa (MONTENEGRO, 2013).

Na Tabela 3 estão apresentados trabalhos que envolvem o processo de RS do metano para produção de gás de síntese com o uso de catalisadores heterogêneos:

TABELA 3 – ESTUDOS NA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE PELO PROCESSO DE REFORMA A SECO DO METANO.

(continua)

Referência	Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	H ₂ / CO	Temperatura (°C)	Reator
Ayodele et al. (2016a)	20%Co/CeO ₂	39,35	~1	650	Reator de leito fixo de aço inox
Ayodele et al. (2016b)	20%Co/La ₂ O ₃	16,45	~0,7	750	Reator de leito fixo de aço inox
Ayodele et al. (2016c)	20%Co/Nd ₂ O ₃	18,67	~1	750	Reator de leito fixo de aço inox
Bach (2016)	Ni/5Mg-Al ₂ O ₃	109,9	1	700	Reator de leito fixo de aço inox
Charisiou et al. (2016)	Ni/Al	158	0,9	800	Reator de leito fixo
	Ni/CeAl	142	0,9		
	Ni/LaAl	159	1		
	Ni/CeLaAl	140	1		
Huang et al. (2016)	Ni/SiO ₂	555,1	0,8	800	Microreator de leito fixo de quartzo
Liu et al. (2016)	Ni _{0,22} La _{0,025} Mg _{0,53} Al _{0,225} (hidrotalcita)	*	0,9	550	Reator de leito fixo em quartzo
Moradi et al. (2016)	Ni/ZSM-5	20	0,9	800	Microreator de leito fixo de quartzo
	Ni/Al ₂ O ₃	95	1		
	Ni/SiO ₂	120	0,9		
	Ni/MgO-Al ₂ O ₃	161,7	0,65		
Omeregbe et al. (2016)	10%Ni/SBA-15	444,96	0,83	750	Reator de leito fixo de quartzo
Rad et al. (2016)	Ni/Al ₂ O ₃ -MgO	178	~1	850	Reator de leito fixo de quartzo
	Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂	126	~1		
Sarkar et al. (2016)	GdNi/ZSM-5	15,76	0,9	750	Reator de leito fixo em quartzo
Song et al. (2016)	La ₂ Ni _{0,5} Fe _{0,5} O ₄	*	1	750	Reator de leito fixo em quartzo
Titus et al. (2016)	NiO-MgO-ZrO ₂	13	~0,9	850	Reator de leito fixo em quartzo
Wolfbeisser et al. (2016)	Ni-CeO ₂	56	0,8	600	Reator de fluxo de quartzo

(continua)

Referência	Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	H ₂ / CO	Temperatura (°C)	Reator
Zhang et al. (2016)	Ni/MgO-Al ₂ O ₃ (15%)	135,5	0,7	650	Reator de quartzo à pressão atmosférica
Al-Doghachi et al. (2015)	Pt/Mg _{0.85} Ni _{0.15} O	5,44	~1,25	900	Reator de leito fixo de aço inox
Ay, Üner (2015)	CeO ₂	40,5	<1	700	Microreator com lâ de quartzo nas duas extremidades
	Ni/CeO ₂	23,8	<1		
	Co/CeO ₂	18,9	<1		
	Ni-Co/CeO ₂	18,3	<1		
Benrabaa et al. (2015)	10-NiFe ₂ O ₄ /90-SiO ₂	152	0,7	800	Reator de leito fixo
Drif et al. (2015)	Rh/Al ₂ O ₃	208	1,1	700	Reator de leito fixo em quartzo
	Rh/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	164	1,08		
	Rh/MgO-Al ₂ O ₃	121	1,13		
	Rh/NiO-Al ₂ O ₃	152	1,22		
	Rh/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	128	0,98		
	Rh/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	85	1,04		
Elsayed et al. (2015)	0,2%Pt/Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂ -8Ni8Mg	30	0,35	450	Microreator de quartzo
Gálvez et al. (2015)	Ni/SBA-15	639	1	550	Reator de leito fixo em quartzo
Goula et al. (2015)	Ni/Al ₂ O ₃	173	0,85	800	Reator de leito fixo
Littlewood et al. (2015)	Ni _{0.05} Mn _{0.9} O	*	0,9	700	Reator de leito fixo
Luisetto et al. (2015)	Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	285	~0,9	800	Reator de leito fixo em quartzo
Peng et al. (2015)	Ni/La ₂ Zr ₂ O ₇ -C	8,6	~0,9	800	Reator de leito fixo
	Ni/La ₂ Zr ₂ O ₇ -H ₂ P-C	5,5			
	Ni/La ₂ Zr ₂ O ₇ -ArP-C	5,8			
	Ni/La ₂ Zr ₂ O ₇ -C-H ₂ P	4,1			
	Ni/La ₂ Zr ₂ O ₇ -C-ArP	5,9			

(conclusão)

Referência	Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	H ₂ / CO	Temperatura (°C)	Reator
Radlik et al. (2015)	10%Ni/Ce _{0.62} Zr _{0.38} O ₂	83	~1	800	Reator de leito fixo em quartzo
Schwengber (2015)	15% Ni/Al ₂ O ₃	142,6	1,41	600	Reator de leito fixo de aço inox
	30% Ni/Al ₂ O ₃	118,1	1,08		
Talkhoncheg, Haghighi (2015)	Ni/CeO ₂	70	0,75	850	Reator de leito fixo
	Ni/Clinoptilolite	72	0,9		
	Ni/Al ₂ O ₃	93	0,95		
Yu et al. (2015)	Ni/CeO ₂	13,6	0,9	750	Reator de leito fixo em quartzo
Zhang, Li (2015)	Ni@SiO ₂	388	~0,7	750	Reator de leito fixo
Zhu et al. (2015)	La _{0.6} Sr _{0.4} NiO ₃	4,66	0,9	800	Reator de leito fixo em quartzo
	La _{0.6} Sr _{0.4} Ni _{0.7} Co _{0.3} O ₃	3,5	0,89		
	La _{0.6} Sr _{0.4} Ni _{0.5} Co _{0.5} O ₃	2,91	0,9		
	La _{0.6} Sr _{0.4} Ni _{0.3} Co _{0.7} O ₃	6,42	0,89		
	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃	3,02	0,82		
Alipour et al. (2014)	5%NiO/3%MgO-Al ₂ O ₃	153	0,82	700	Reator de leito fixo
Cheng et al. (2014)	0,1Ru-10Ni/8La ₂ O ₃ -ZrO ₂	9,9	0,97	800	Reator de leito fixo
	0,1Pd-10Ni/8La ₂ O ₃ -ZrO ₂	11	0,96		
	0,1Ag-10Ni/8La ₂ O ₃ -ZrO ₂	10,8	0,96		
	10Ni/8La ₂ O ₃ -ZrO ₂	11,7	0,97		
Ferencz et al. (2014)	Co/RhAl ₂ O ₃	103	1,1	500	Reator de leito fixo
Fernández et al. (2014)	Rh/Al ₂ O ₃	59	0,92	700	Reator de leito fixo
Garcia e Vargas (2014)	Ni/Al ₂ O ₃	68,9	0,77	800	Reator de quartzo tubular
	Ni/CeO ₂	7,3	0,88		
	Ni/SiC	25,9	0,89		
	Ni/YSZ	11	0,82		
	Ni/YSZ-O ₂	13,9	0,87		
Serrano-Lotina, Daza (2014)	NiLaMgAl (hidrotalcita)	*	1	800	Reator de leito fixo
Sharifi et al. (2014)	Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	115	~0,95	850	Reator de leito fixo
	Ni-Cu/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	148	~0,95		
	Ni-Co/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	155	1		

*não informado

FONTE: A autora (2017).

Diante dos dados expostos na Tabela 3, pode ser verificado que a faixa de razão molar de $H_2:CO$ mais observada esteve em torno de 0,8 a 1,0.

Como já citado anteriormente, as reações de RS são exotérmicas, ou seja, ocorrem a altas temperaturas. Ao analisar a Tabela 3 pode ser verificado que as reações realizadas nos trabalhos apresentados ocorreram em temperaturas de até 900 °C, sendo que a faixa predominante está entre 700 e 800 °C. Diante disso, o uso de reatores de leito fixo em aço inox e em quartzo é justificado pela resistência destes materiais às altas temperaturas a que são submetidos, garantindo maior eficiência para este processo.

Pode ser observada uma variedade de suportes empregados no processo RS, como os óxidos de lantanóides (CeO_2 , LaO_2 , Nd_2O_3), SBA-15, sílica (SiO_2), zircônio e ítrio (YSZ) porém com grande destaque para a alumina (Al_2O_3). Destaque também para o níquel, metal mais usado como fase ativa, mas também chamando a atenção para o cobalto (Co) e ródio (Rh).

2.5 SUPORTES MESOPOROSOS DE CATALISADORES

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (em inglês, International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC) classifica os materiais porosos quanto à sua porosidade, conforme mostra a Tabela 4 (SANTOS et al., 2015):

TABELA 4 – CLASSIFICAÇÃO DOS POROS DE ACORDO COM SEU TAMANHO, SEGUNDO A IUPAC.

Classificação	Tamanho do Poro
Microporos	Diâmetro < 2 nm
Mesoporos	2 nm < Diâmetro < 50 nm
Macroporos	Diâmetro > 50 nm

FONTE: Corma (1997); Santos et al. (2015).

Tanto a presença de poros como características em relação ao tamanho, formato e posição destes, diferenciam os materiais porosos quanto a propriedades que possibilitam aplicações diversas (SAYARI, 1996; SANTOS et al., 2015).

Fasolo (2006) define as peneiras moleculares como materiais sólidos porosos com elevada capacidade de adsorção e troca iônica.

Materiais mesoporosos, como é o caso da MCM-41, têm sido alvo de estudos intensos em função de suas características como estabilidade estrutural,

uniformidade na distribuição do tamanho de poros e alta área específica, geralmente superior a $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, além de promover grande dispersão de sítios ativos. Estas características a tornam atraente para ser empregada, por exemplo, como suportes para catalisadores na indústria e em processos de RS (FECHETE et al., 2012; SCHMAL, 2011).

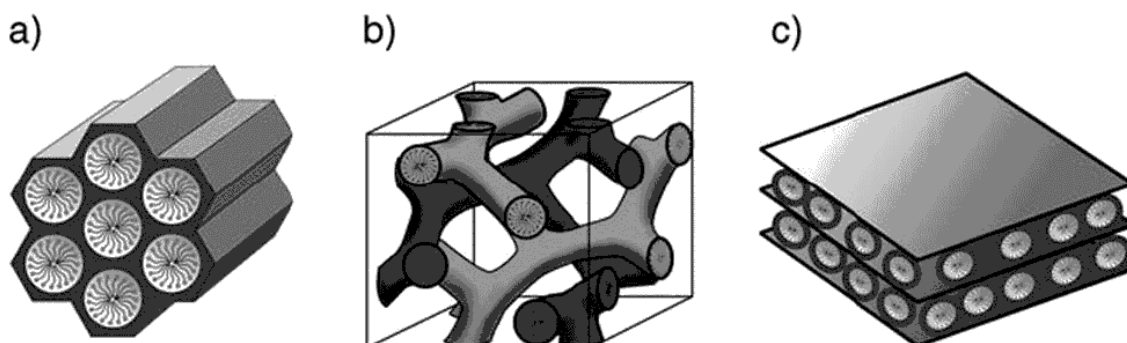
Estes materiais possuem um sistema de poros que possibilita que estes sejam ajustados, aumentando ou diminuindo o diâmetro do poro de acordo com o tamanho da cadeia alquila do direcionador de estrutura usado para a síntese. Tal ajuste permite o uso dos materiais mesoporosos em reações que envolvem moléculas de tamanhos diversos, inclusive as maiores, enquanto que materiais microporosos, como algumas zeólitas, apresentam limitações em reações com moléculas maiores, como em sistemas em fase líquida, caso, por exemplo, da química fina (FASOLO, 2006).

Os materiais mesoporosos, embora considerados suportes potenciais devido aos poros relativamente largos, apresentam uma estrutura de sílica quimicamente inerte levando este material a apresentar baixa força ácida (FASOLO, 2006).

2.5.1 MCM-41

A família dos materiais mesoporosos compostos por silicatos e aluminosilicatos, denominada M41S (*Mobil 41: Shyntesis*), foi sintetizada por pesquisadores da *Mobil Oil* em 1992. Estes materiais possuem áreas específicas de até $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com poros cilíndricos de estreita distribuição, na faixa de 15 a 120 Å. Dentre os membros desta família estão a MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*), que tem como unidade básica estrutural o empacotamento hexagonal unidirecional de poros cilíndricos; a MCM-48 com poros interconectados em sistema tridimensional apresentando fase cúbica; a MCM-50 constituída de camadas de sílica intercaladas com camadas duplas de surfactante apresentando fase lamelar (BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992, SCHWANKE e PERGHER, 2012). A FIGURA 5 mostra a representação destas estruturas.

FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DOS ARRANJOS DE POROS DOS MATERIAIS DA FAMÍLIA M41S (a) HEXAGONAL, (b) CÚBICA E (c) LAMELAR



FONTE: Gibson (2014).

Dentre os membros desta família, a MCM-41 é a mais estudada devido à sua estabilidade térmica e à sua facilidade de síntese. Além disso, essas peneiras moleculares mesoporosas são consideradas promissoras como suporte para metais em processos diversos, como no refino de petróleo, como catalisadores e adsorventes de grande importância na proteção ambiental, devido à área elevada e à grande acessibilidade que seus sistemas de poros oferecem (SAYARI, 1996; SCHWANKE et al., 2010).

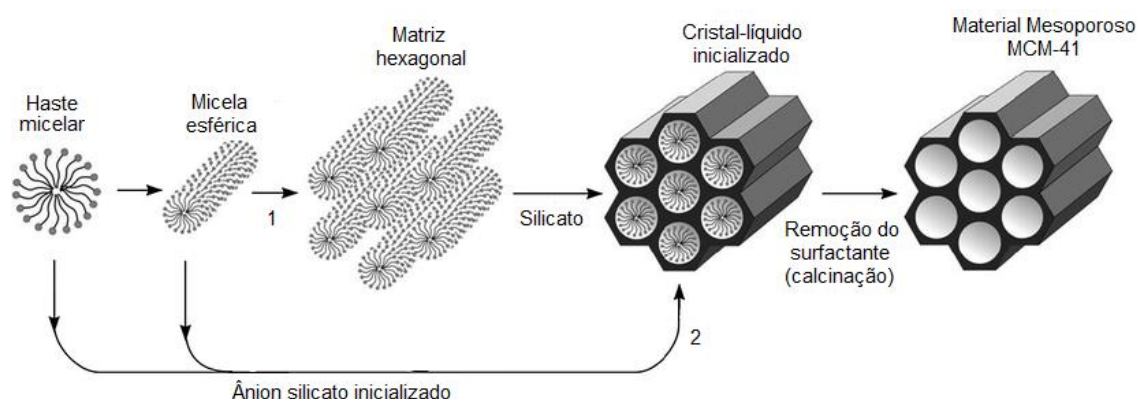
São diversas as condições de preparo, as quais influenciam na sua obtenção, sendo quatro os componentes considerados principais:

- um solvente, geralmente a água, com a possibilidade de usar o etanol como co-solvente (SAYARI, 1996);
- uma fonte de sílica, onde geralmente são utilizados silicato de sódio, ortossilicato de tetraetila (TEOS), tetrametilamônio silicato (TMA-silicate) e sílica amorfa (por exemplo, Aerosil), mas também podem ser utilizadas fontes alternativas de silício (SAYARI, 1996; SCHWANKE et al., 2010);
- um agente mineralizante, cuja função é mineralizar as matérias primas de sílica em espécies solúveis podendo dessa forma se associarem às moléculas de surfactante formando mesofases periódicas; geralmente são usados o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) (SCHWANKE e PERGHER, 2012);
- o agente direcionador de estrutura, o surfactante, considerado a peça chave para a formação deste material pois são moléculas anfifílicas que

apresentam um grupo hidrofílico em uma ponta e um grupo hidrofóbico na outra; dependendo o tipo de surfactante utilizado serão formadas as estruturas hexagonais, cúbicas ou lamelares; e de acordo com o tamanho da cadeia alquila do agente direcionador pode ser obtido um material com poros de maior ou menor diâmetro; os surfactantes podem ser classificados em aniônicos, catiônicos, anfóteros e não-iônicos. Normalmente é utilizado o cetiltrimetilamônio CTABr (SAYARI, 1996; MONTENEGRO, 2013).

Schwanke e Pergher (2012) verificaram que vários mecanismos foram propostos para formação da MCM-41. A FIGURA 6 mostra as etapas propostas de formação da MCM-41 por dois possíveis mecanismos: no primeiro, Mecanismo do Direcionamento por Cristal Líquido, proposto pelo próprio grupo *Mobil Oil*, ocorre a formação de um cristal líquido pela organização prévia das moléculas do surfactante em micelas considerando que o direcionamento da estrutura ocorre mesmo antes da adição das espécies silicato, sendo função do ordenamento destas micelas, formando a fase hexagonal da MCM-41; no segundo, denominado Mecanismo Cooperativo, não ocorre o arranjo micelar e sim, há uma participação conjunta entre o surfactante e as espécies silicato para a formação da estrutura hexagonal, sendo que esta é considerada a mais provável e aceita na comunidade científica (CORMA, 1997).

FIGURA 6 – POSSÍVEIS MECANISMOS PARA A FORMAÇÃO DA MCM-41: (1) MECANISMO LCT (DIRECIONAMENTO POR CRISTAL LÍQUIDO) E (2) INÍCIO PELO ÂNION SILICATO



FONTE: Adaptado de Gibson (2014).

Outro mecanismo sugere que ocorre a formação de micelas cilíndricas pela agregação das moléculas do surfactante em um primeiro momento e essas micelas interagem com as moléculas de silício produzindo monocamadas de sílica ao redor da superfície externa da micela e depois se organizam em uma fase hexagonal (CORMA, 1997; SCHWANKE E PERGHER, 2012).

Martins e Cardoso (2007) sintetizaram MCM-41 utilizando TEOS, hidróxido de amônio, etanol absoluto e o composto orgânico $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$, onde n corresponde a 10, 12, 14 e 16 átomos de carbono. Observaram em microscopia eletrônica de varredura (MEV) que as partículas apresentaram morfologia esférica típica deste material, com esferas de diâmetro em torno de 0,5 μm para todas as amostras. As micrografias obtidas foram similares às identificadas por Grün et al. (1999).

Como etapa final para síntese da MCM-41 está a calcinação, onde o material é submetido à temperaturas elevadas para degradação do surfactante.

As principais características da MCM-41 após calcinação são (SILVA 2009):

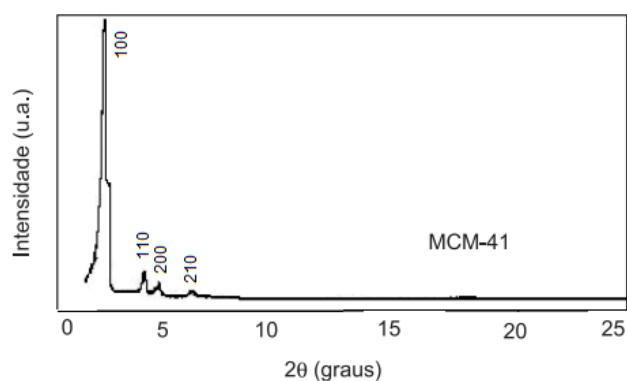
- Sistema de poros cilíndricos e organizados de maneira hexagonal;
- Distribuição uniforme de tamanho de poros, com diâmetros que variam de 1,5 a 10 nm;
- Volume de poro acima de 0,6 $cm^3 g^{-1}$;
- Área específica de 700 a 1500 $m^2 g^{-1}$;
- Capacidade de adsorção elevada, 64% m/m de benzeno a 298 K e 59 Torr;
- Elevada capacidade de troca iônica devido à presença de sítios de troca que permitem funcionalizar a superfície destes materiais para aplicações específicas.

A superfície deste material mesoporoso apresenta acidez praticamente nula, sendo interessante para aplicações em processos de adsorção de gás e suportes de catalisadores. Catalisadores suportados em MCM-41 tendem a ser mais resistentes à formação de coque em virtude desta característica, por exemplo, nas reações de reforma do metano (CHUMEE et al., 2009), ao contrário de suportes com propriedades ácidas, como é o caso da alumina citada anteriormente (item 2.4). Porém para aplicações em reações de craqueamento, isomerização, alquilação e

hidroxilação, por exemplo, a MCM-41 deve sofrer uma modificação para aumento da acidez (CHUMEE et al., 2009; ALIPOUR et al., 2014).

Os difratogramas de raios X da MCM-41 apresentam de três a cinco picos de difração a baixo ângulo (entre 2 e 5°) que, conforme os índices de Miller (hkl), são (100), (110), (200), (210) e (300). Na FIGURA 7 está apresentado um difratograma de raios X de uma amostra de MCM-41. No entanto é importante ressaltar que a MCM-41 é um material amorfo e por isso não apresenta picos a alto ângulo (OLIVEIRA et al., 2005; DE CASTRO, 2009).

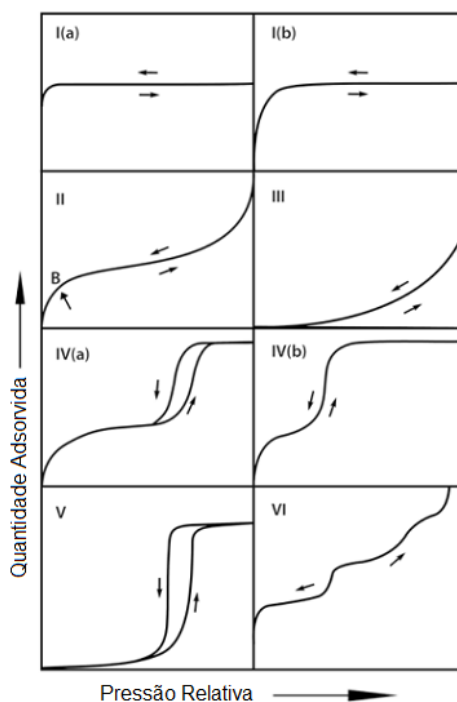
FIGURA 7 – PADRÃO DE DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO MATERIAL POROSO DE ALTA QUALIDADE COM ESTRUTURA DO TIPO MCM-41



FONTE: Oliveira et al. (2005).

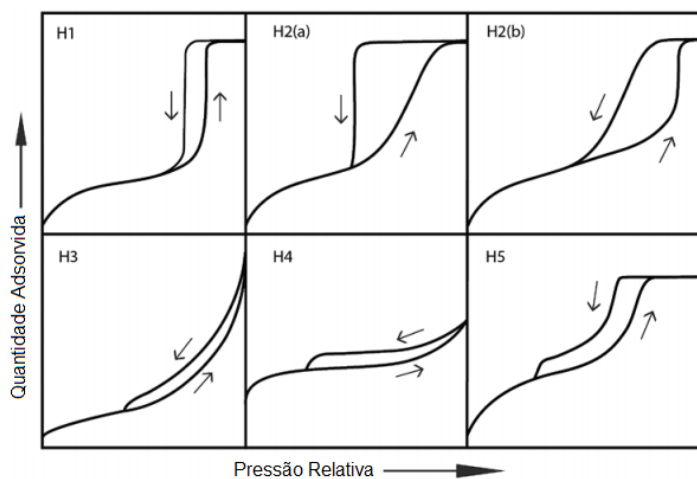
O diâmetro de poros é determinado geralmente por adsorção de nitrogênio. A classificação das isotermas de adsorção/dessorção de gases e das histereses conforme a IUPAC (THOMMES et al., 2015) está representada nas FIGURAS 8 e 9.

FIGURA 8 – TIPOS DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO



FONTE: Thommes et al. (2015).

FIGURA 9 – CLASSIFICAÇÃO DAS HISTERESES



FONTE: Thommes et al. (2015).

Os materiais mesoporosos, como é o caso da MCM-41, geralmente apresentam isotermas do tipo IV (FIGURA 8) podendo apresentar histereses como mostradas na FIGURA 9, as quais indicam diferenças nos processos de adsorção e dessorção devido à condensação do gás adsorvido na superfície e nos poros destes

materiais e ocorre em diferentes valores de pressão relativa. Por ser um material com poros regulares organizados em um sistema hexagonal, a MCM-41 apresenta normalmente histerese do tipo H1, sendo esta forma determinada principalmente pela geometria dos poros (SING et al, 1985; MEZALIRA, 2011; THOMMES et al., 2015).

Por apresentar propriedades interessantes, como a elevada área específica e diâmetros de mesoporos, a MCM-41 se apresenta com potencial para ser usada como suporte de catalisadores os quais podem ser aplicados na reforma a seco do metano. Poucos são os trabalhos relatados quanto à esta aplicação.

Montenegro (2013) usou os catalisadores Ni/MCM-41_TEOS_C e Ni/MCM-41_PV_C (C = calcinado) em reações de reforma a seco do metano. A peneira molecular MCM-41 foi obtida a partir de duas fontes de sílica, TEOS e resíduo de pó de vidro (PV), respectivamente. Para o tempo de reação de 300 minutos a temperatura de 750 °C, os resultados de conversão para o primeiro catalisador foram de 86% para o CH₄ e 91% para o CO₂ e os rendimentos foram de 85% para CO e 81% para H₂. Nas mesmas condições de reação, o segundo catalisador mostrou valores de conversão de 82% para o CH₄ e 87% para o CO₂ e rendimentos de 70% para CO e 59% para H₂. O percentual de H₂ e CO presente no produto gasoso não foi revelado pelo autor.

Schaffner (2015) testou catalisadores de níquel suportados em MCM-41 e em alumina (Al₂O₃) no processo de reforma a seco do metano e analisou o efeito da adição de magnésio na atividade destes catalisadores. Os ensaios foram realizados a temperatura de 650 °C por 4 h, em reator em formato de “U”. O catalisador Ni/MgAl₂O₃ apresentou conversão de 37% CH₄, maior se comparado ao Ni/Al₂O₃. Para os catalisadores suportados em MCM-41 a maior conversão se deu sem a presença do promotor Mg, chegando a 31% no Ni/MCM-41. Para a conversão de CO₂ os dois catalisadores suportados em Al₂O₃ apresentaram os melhores resultados, entre 50 e 55%, enquanto para os demais ficou em torno de 35%. A maior fração de H₂ foi obtida com os catalisadores suportados em alumina, com resultados de 32,1% e 22,1% para os catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/MgAl₂O₃, respectivamente. Com Ni/MCM-41 e Ni/MgMCM-41, a fração de CO foi de 17,7% e 13,7% e de H₂ foi de 10% e 7,2%. A baixa produção de gás de síntese empregando catalisadores de níquel suportados em MCM-41 foi explicada nas análises de

espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS), onde foi possível observar teores de Ni e Mg inferiores aos teores calculados.

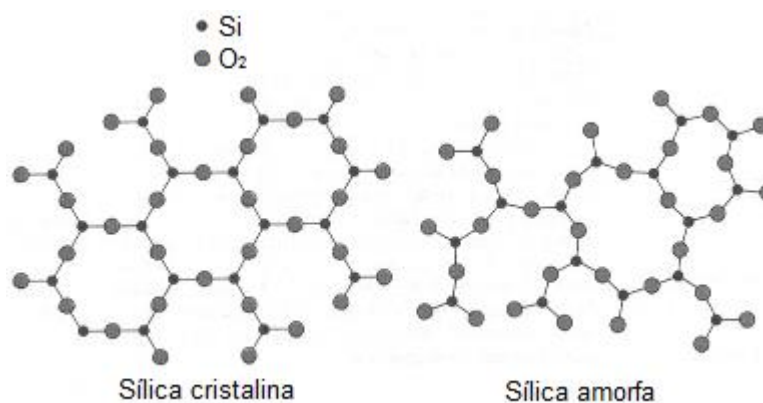
2.5.2 Fontes de sílica

A fonte de sílica é importante no preparo das peneiras moleculares do tipo MCM-41 porque são as unidades que formam a estrutura deste material (SCHWANKE E PERGHER, 2012).

Podendo ser encontrada na natureza, a sílica ou dióxido de silício (SiO_2) é um composto químico que, no estado puro é encontrado em rochas de quartzo, areia, arenitos e quartzitos. Quando encontrado na forma mineral apresenta-se em associações que dão origem a feldspatos, silicatos de magnésio e zircônia, dentre outros (DELLA et al., 2006).

Pode apresentar estrutura cristalina ou amorfa, conforme indicado na FIGURA 10.

FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DA SÍLICA: CRISTALINA E AMORFA



FONTE: CALLISTER JR., 2008.

A sílica cristalina apresenta várias formas polimórficas devido aos variados arranjos de seus tetraedros e seus átomos são orientados a longa distância. Por outro lado, a sílica amorfa apresenta carência de arranjo atômico regular e sistemático de seus átomos, que são orientados a distâncias atômicas pequenas. Conforme ilustrado na FIGURA 10, cada íon de Si está ligado a três íons O em ambas estruturas, porém o que define se esta será cristalina ou não, depende da

facilidade com que uma substância no estado líquido ao passar para o estado sólido se transforma em um estado ordenado ou não (CALLISTER JR., 2008).

Quando no estado amorfo, a sílica é mais reativa e não apresenta riscos à saúde, enquanto a sílica cristalina é considerada prejudicial à saúde humana (DELLA, 2001).

Montenegro (2013) aponta que o precursor e o processo de obtenção da sílica interferem em suas características específicas, como o tamanho e forma das partículas, porosidade e superfície específica, as quais variam de acordo com sua aplicação.

2.5.2.1 Ortosilicato de tetraetila

Geralmente a sílica é produzida por meio de rotas químicas complexas, sendo obtida por meio de uma fonte comercial, como o ortosilicato de tetraetila (TEOS), o silicato de sódio, o tetrametilamônio silicato (TMA-silicato) e a sílica amorfa, como a Aerosil (sílica pirolisada, obtidas em elevadas temperaturas).

O TEOS se destaca entre as fontes sintéticas de sílica sendo muito utilizado na síntese de materiais mesoporosos (MONTENEGRO, 2013).

No entanto, o elevado custo destas fontes de silício resulta em maior custo para produção da MCM-41. Dessa forma, sendo justificado por razões tecnológicas, econômicas e ecológicas (DELLA, 2001), as fontes alternativas de silício têm chamado atenção e levado ao estudo dos resíduos agroindustriais (SARANGI et al., 2011).

2.5.2.2 Casca de arroz

Resíduos agroindustriais são fontes de matéria-prima de grande importância, como por exemplo, as cinzas, obtidas também a partir da queima de outros resíduos, devido à reincorporação desses no processo. A cinza de casca de arroz, por exemplo, é obtida a partir da queima da casca de arroz para geração de energia (LIMA, 2008).

Como exemplo de resíduo agroindustrial rico em sílica podem ser citados: a cinza de casca de arroz (DELLA et al., 2006; CHUMEE et al., 2009; BRAGA et al., 2013; OLIVEIRA, 2014), cinza do bagaço de cana-de-açúcar (VILLAR-COCIÑA et al., 2006; CORDEIRO et al., 2009; OLIVEIRA, 2014), cinza da palha de cana-de-

açúcar (HERNÁNDEZ et al., 1998), cinza da cama sobreposta de suínos e cinza de coco de palma (LIMA, 2008), cinza da serragem da madeira (ELINWAH E MAHMOOD, 2002).

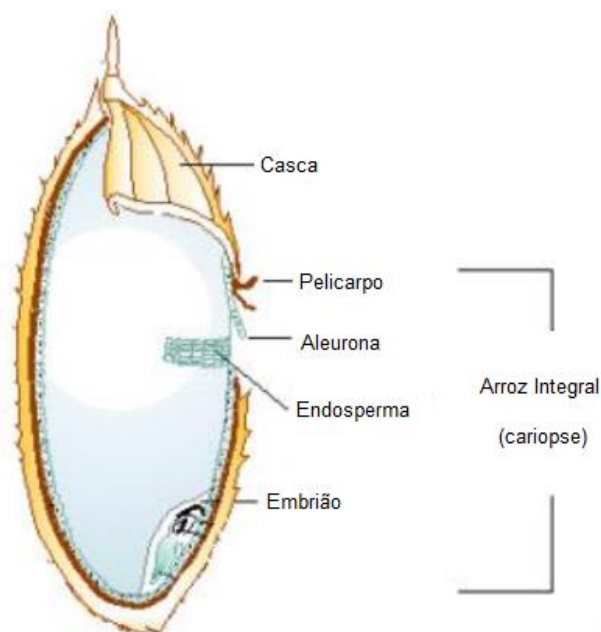
O arroz está entre os cereais mais consumidos no mundo, principalmente na Ásia e Oceania e é um dos mais importantes grãos em termos de valor econômico. No Brasil a produção do arroz em casca chegou a 12.303.130 toneladas na safra de 2015, sendo o Rio Grande do Sul o estado com maior produção, 8 679 490 toneladas, correspondendo a 70,5% da produção nacional. Em relação à produção mundial, o Brasil participa com cerca de 2% da produção de arroz (EMBRAPA, 2005; WALTER et al., 2008; IBGE, 2016).

Com cerca de 2,5 milhões de toneladas produzidas ao ano no Brasil, a casca de arroz é um exemplo importante de resíduo agroindustrial, o subproduto mais volumoso da indústria do arroz, correspondendo a cerca de 20% do peso do grão, a qual pode ser tratada e transformada em coproduto para geração de energia. Por ser relativamente barato, oferece grande oportunidade para a produção de sílica de maneira mais conveniente a partir de suas cinzas, sendo considerada como o resíduo vegetal que mais produz cinzas ao ser queimado (DELLA, 2001; WALTER et al., 2008).

De maneira geral, o arroz é consumido na maior parte em forma de grão, sendo que apenas uma pequena quantidade é consumida em produtos processados, na forma de ingrediente. A alta concentração de amido o torna uma importante fonte de energia. Além do amido, fornece também proteínas, vitaminas e minerais, e apresenta baixo teor de lipídios (WALTER et al., 2008).

Durante o crescimento dos grãos de arroz é formada uma capa protetora ou um revestimento denominada como casca, a qual é composta basicamente por quatro camadas estruturais: a epiderme externa coberta por uma camada de sílica espessa; a esclerênquima ou fibra hipoderme, com lignina na parede; a célula parênquima esponjosa; a epiderme interna. A casca é constituída por cerca de 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de resíduo inorgânico (cinzas) (DELLA, 2001). A estrutura do grão de arroz está representada na FIGURA 11.

FIGURA 11 – ESTRUTURA DO GRÃO DE ARROZ



FONTE: Galera (2006).

Em relação ao conteúdo mineral, as condições de cultivo em termos de uso de fertilizantes e condições do solo, e também o tipo de processamento são fatores que têm grande influência. As frações do grão apresentam concentração diferente de minerais, sendo que na casca o silício é componente dominante (WALTER et al., 2008).

Na composição da cinza de casca de arroz estão presentes alguns óxidos que foram absorvidos pelo vegetal durante seu desenvolvimento (BRAGA et al., 2013). Na Tabela 5 podem ser observados alguns trabalhos que, por meio da técnica de fluorescência de raios X, determinaram a composição química da cinza de casca de arroz após tratamento químico prévio.

TABELA 5 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA TÍPICA POR FRX, EM ÓXIDOS, DA CINZA DE CASCA DE ARROZ APÓS TRATAMENTO QUÍMICO PRÉVIO.

	Della, 2001	Menezes et al., 2008	Braga et al., 2013
Óxidos	Quantidades (%)		
SiO ₂	94,95	95,02	98,20
Al ₂ O ₃	0,39	0,45	-
Fe ₂ O ₃	0,26	0,10	0,03
CaO	0,54	0,51	0,10
Na ₂ O	0,25	0,13	-
K ₂ O	0,94	1,90	0,40
MnO	0,16	0,34	0,10
TiO ₂	0,02	0,02	-
MgO	0,90	0,42	-
P ₂ O ₅	0,74	0,55	n.d

FONTE: A autora (2017).

Além de apresentarem alta concentração de sílica, chegando a resultados que variam de 70 a 95%, as cinzas de casca de arroz têm uma grande vantagem que é a natureza altamente reativa destas partículas de sílica. Devido ao seu alto teor de sílica, este resíduo se torna uma matéria-prima de grande valia que pode ser aplicado em vários setores da indústria, como na construção (BRAGA et al., 2013; DELLA, 2001; DEY et al., 2013; SARANGI et al., 2011).

No entanto, as empresas beneficiadoras de arroz são, atualmente, as principais consumidoras da casca. O resíduo é utilizado em processos de secagem e parboilização do cereal e, uma vez que essas empresas, por serem na maioria de pequeno porte, geralmente não possuem processos para aproveitamento e descarte adequado das cinzas. Considerando a produção anual de arroz no Brasil e a composição da casca de arroz, onde a presença de cinzas em média é de 20%, conforme dados citados anteriormente, pode-se considerar que a produção anual de cinzas é de aproximadamente 500.000 toneladas. Todo esse resíduo acaba em terrenos baldios ou lançado em cursos d'água, provocando poluição e contaminação de mananciais (VETAGRO, 2016).

Menezes et al. (2008) ressaltam a importância da utilização da sílica da CCA na produção de materiais cerâmicos com elevado desempenho e grande aplicabilidade, como a mulita, uma vez que incentiva o desenvolvimento de

processos de reciclagem do resíduo da queima da casca, que sejam eficientes e autossustentáveis, com enfoque ecológico e econômico, pois reduziria a quantidade desse material, agregando valor. Em seu trabalho, Menezes et al. (2008) obtiveram sílica amorfa com elevada área específica a partir da casca de arroz e concluíram que este material é uma excelente matéria-prima precursora para a produção de mulita.

Foletto et al. (2005) buscaram revisar os principais aspectos relacionados ao aproveitamento da CCA e relataram diversas formas de aplicação: produção de carbetos de silício (SiC) para produção de eletrônicos e sensores que possam operar em atmosferas com temperaturas elevadas, de até 600 °C; produção de sílica pura com uma área específica de 10 m² g⁻¹ gerando, assim, um produto de maior valor agregado; utilização da cinza como carga em polímeros, ou seja, como carga de reforço em compostos de borracha natural, a fim de substituir outros materiais e garantir compostos de borracha com melhor desempenho; produção de cimento e uso em concreto, uma das principais aplicações, onde estes apresentam características importantes, como grande resistência e durabilidade, podendo ser usados em pilares, vigas, lajes e demais estruturas sujeitas a ambientes agressivos e intempéries; uso de cinzas como adsorventes, como na extração do ouro; uso de cinza como suporte de catalisadores metálicos, como suporte para preparação de catalisadores à base de níquel, frequentemente utilizados em reações catalíticas; síntese de zeólitas e produção de diferentes tipos de silicatos.

As cinzas geradas a partir da combustão da CA apresentam estrutura variada de acordo com a temperatura, tempo, equipamento e tipo de queima usado (processo artesanal ou industrializado, ou outro). Temperaturas em torno de 600 °C geram sílica no estado amorfo enquanto a sílica cristalina é obtida em temperaturas superiores a 800 °C (DELLA, 2001).

2.5.2.3 Uso das fontes alternativas de sílica

Della (2001) caracterizou por meio de fluorescência de raios X (FRX) três amostras representativas de cinzas de casca de arroz (CCA) e obteve a composição média de 94,95% de SiO₂ com característica amorfa.

Chumee et al. (2009) utilizou cinza de casca de arroz para sintetizar MCM-41 a qual apresentou área específica de 1.231 m² g⁻¹.

Braga et al. (2013), com a finalidade de aproveitar o resíduo casca de arroz, sintetizaram MCM-41 a partir da cinza de casca de arroz, natural e tratada quimicamente denominadas CCA-MCM-41 e CCAL-MCM-41, respectivamente, produzindo dessa forma, um material mesoporoso de menor custo. Determinaram por FRX a quantidade de SiO_2 presente nestes materiais, sendo os resultados 95,9% para o material *in natura* e 98,2% para o material tratado quimicamente, mostrando a eficácia do uso do ácido na remoção de impurezas aumentando assim o percentual de silício. Conforme os difratogramas de raios X, ambos apresentaram sistema de poros organizados e estrutura hexagonal antes e após calcinação, mostrando estabilidade térmica.

Schwanke et al. (2013) sintetizaram peneiras moleculares como a MCM-41 empregando como fonte de sílica a cinza de casca de arroz obtida mediante tratamento térmico a 600 °C e lixiviação em refluxo por 2 h com HCl 1 mol L^{-1} , e comparando-a com a fonte de sílica comercial Aerosil 200. O material obtido a partir da sílica comercial apresentou área específica de 1.086 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ enquanto que o material sintetizado com sílica de casca de arroz apresentou área de 468 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Apesar desta diferença, a área apresentada é alta, característica de materiais mesoporosos, o que foi confirmado pelas isotermas de adsorção de N_2 tipo IV e pelo DRX.

Oliveira (2014) trabalhou na obtenção de sílicas mesoporosas altamente ordenadas (SMAOs) a partir das fontes de sílica casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar. As amostras foram tratadas em meio ácido e foi observado que a casca de arroz apresentou maior quantidade de cinzas em relação ao bagaço de cana-de-açúcar, resultando num maior rendimento de sílica. Este foi um dos fatores que mostraram que a casca de arroz é mais viável para obtenção de SMAOs.

A kanemita ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), um polisilicato formado por tetraedros de SiO_4 dispostos em camadas, foi alvo de estudo de Yanagisawa et al. (1990), produzindo MCM-41 com área específica maior que 900 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Menezes et al. (2014) prepararam dois tipos de catalisadores a base de cobalto utilizando diferentes fontes de sílica para síntese da peneira MCM-41: argila chocolate B (ACB) e sílica Aerosil (SA). Para ambas foram obtidos bons resultados em relação à estrutura mesoporosa, que apresentou arranjo ordenado com tubos de sílica organizados hexagonalmente, característico de MCM-41. As áreas específicas foram relativamente altas (863 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para MCM-41 (SA) e 508 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para MCM-41

(ACB)) e as dimensões de poros coerentes (diâmetro de poro 3,6 e 3,3 nm e volume total de poros de 1,05 e 0,43 cm³ g⁻¹, para (AS) e (ACB), respectivamente).

A esponja de água doce foi estudada por Lacerda Junior et al. (2013) como fonte alternativa de sílica na síntese do material mesoporoso MCM-41 via processo hidrotérmico. Os melhores resultados foram obtidos com tempo de síntese de três dias a 135 °C. Os materiais apresentaram área específica de 1080 m² g⁻¹, parâmetro unitário de célula de 4,51 nm, volume de poros de 0,68 cm³ g⁻¹, diâmetro de poro 2,53 nm e espessura de parede 1,98 nm.

Hui e Chao (2006) utilizaram cinzas de carvão como fonte de sílica para síntese de MCM-41. Para tanto, trataram o material com solução de NaOH 2 mol L⁻¹, por 4 a 5 horas a 100 °C. A MCM-41 produzido apresentou grande tamanho do poro, volume de poros e área de superfície (aproximadamente 900 m² g⁻¹), além de alta estabilidade térmica e hidrotérmica. No entanto apesar da estrutura ser hexagonal, esta não se apresentou organizada.

Misran et al. (2007) também utilizou cinzas de carvão como fonte de sílica para síntese de MCM-41. Este material apresentou 65,7% de dióxido de silício (SiO₂) na determinação da composição química realizada por meio de fluorescência de raios X. As peneiras sintetizadas apresentaram características similares às sintetizadas pelo método convencional quando caracterizadas por meio de difração de raios X, BET e MET, onde foram observados área específica de 732 m² g⁻¹ e diâmetro de poro de 2,5 nm. Com o uso de TEOS como fonte de sílica, obtiveram material com área de 1.100 m² g⁻¹.

Montenegro (2013) sintetizou MCM-41 utilizando como fonte de sílica o tetraetilortosilicato (TEOS) e, como fonte alternativa, o resíduo de pó de vidro (PV), e os aplicou no processo de reforma a seco do metano para produção de gás de síntese. Por meio da análise de FRX foi determinada a composição química do PV e verificou-se 70,5% de SiO₂. As peneiras moleculares sintetizadas com este resíduo apresentaram estrutura hexagonal de poros com área específica em torno de 420 m² g⁻¹, diâmetro médio de poros de 3,62 nm e isotermas de adsorção de N₂ do tipo IV, características de materiais mesoporosos.

Apesar de ser um material muito conhecido, com características interessantes, como a sua mesoporosidade e estabilidade, e com vários estudos quanto a sua síntese, poucos estudos sobre o uso do material mesoporoso MCM-41 para o processo RS foram relatados.

A produção de suportes para catalisadores a partir de matérias-primas de baixo custo, como os resíduos agroindustriais, proporciona maior rentabilidade em termos de custo e contribui para a diminuição da poluição causada pelo lançamento de resíduos ao ambiente sem tratamento adequado. A cinza de casca de arroz, por exemplo, é uma alternativa para substituir as fontes de sílica comerciais na síntese de MCM-41.

Além disso, o estudo de variáveis como a quantidade de fase ativa impregnada nos catalisadores, como é o caso do níquel, pode contribuir para a melhoria do processo, gerando maiores rendimentos de produtos, no caso o gás de síntese, diminuindo a formação de coque devido ao menor depósito de carbono na superfície dos catalisadores, e com isso garantindo maior atividade catalítica para o catalisador utilizado.

Diante disso, a aplicação de MCM-41 como suporte de catalisador em RS, o uso da cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica na síntese deste material e a variação nas proporções de níquel como fase ativa impregnados neste suporte são pontos abordados neste trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ

A sílica de casca de arroz foi fornecida pela empresa Pihari Alimentos Ltda, uma indústria produtora de arroz localizada no estado do Rio Grande do Sul, Brasil.

O conhecimento da composição química de um material é fundamental para sua posterior aplicação. Dessa forma, para determinar a composição química elementar das cinzas de casca de arroz e estabelecer a concentração de cada elemento presente na amostra, foi usada a técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX).

Para a execução das análises foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda, modelo Rigaku Primus 2, utilizando pérola fundida com tetraborato de lítio. A análise foi realizada pelo Centro de Revestimentos Cerâmicos de São Carlos – SP - CRC.

3.2 SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR [CTA+]₂Si-MCM-41

A peneira molecular [CTA+]₂Si-MCM-41 foi sintetizada seguindo dois métodos, os quais estão descritos na sequência.

Método A: Grün et al. (1999) utilizando como fonte de sílica o ortossilicato de tetraetila (TEOS).

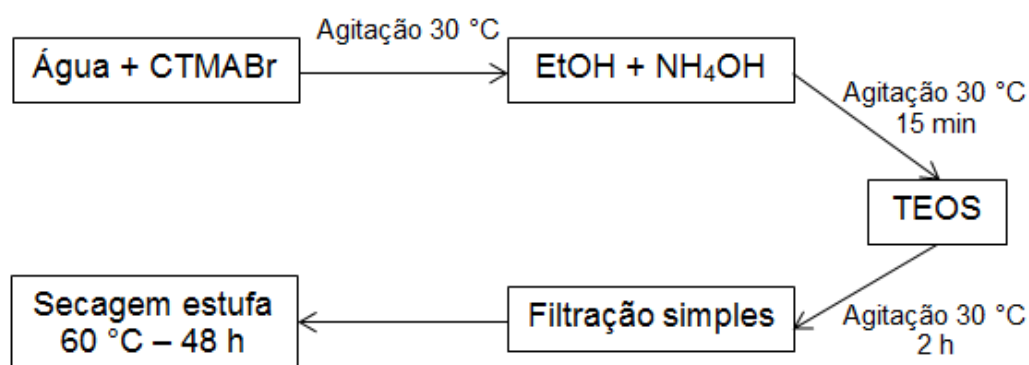
A amostra foi preparada a partir do ortossilicato de tetraetila (TEOS), do brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr), do hidróxido de amônio (NH₄OH) e de uma mistura de etanol-água como solvente, obtendo a seguinte composição molar:



Primeiramente, foram adicionados em béquero de 250 mL, 42,75 mL de água ultra-pura nos quais foram dissolvidos 2,85 g de CTMABr (Sigma-Aldrich, 99%). Essa mistura ficou sob agitação magnética até tornar-se límpida, a temperatura de 30 °C. Em outro béquero, foram adicionados 80,25 mL de etanol absoluto (Neon, 99,8%) e acrescentados 38,55 mL de hidróxido de amônio (Anidrol, 28-30%). Esta mistura foi adicionada ao primeiro béquero e a solução resultante ficou sob agitação

por 15 min. Na sequência, foram adicionados de maneira rápida, 5,75 mL da fonte de sílica, TEOS (Aldrich Chemistry, 98%). O gel obtido foi mantido sob agitação por 2 h a 30 °C e em seguida filtrado e lavado com 1000 mL de água destilada. O material resultante foi seco em estufa por 48 h a 60 °C, em seguida foi macerado e armazenado em frasco de vidro. O fluxograma deste processo está ilustrado na FIGURA 12 e na FIGURA 14a pode ser observado o aspecto do material obtido.

FIGURA 12 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR [CTA+]*Si*-MCM-41 PELO MÉTODO GRÜN et al. (1999)



FONTE: A autora (2017).

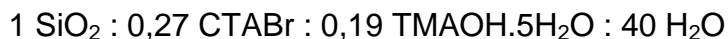
Método B: Cheng et al. (1997) utilizando como fonte de sílica cinzas de casca de arroz (CCA)

Preparo da autoclave

A fim de garantir a limpeza da autoclave, foram medidos em um béquer de plástico, 40 mL de água destilada e foram acrescentados 10 mL de ácido fluorídrico. Cerca de 30 mL desta solução foram acrescentados à autoclave de teflon. A tampa da autoclave foi submersa no restante da solução que ficou no béquer. A autoclave e a tampa da autoclave ficaram em contato com esta solução por 2 h, depois foram lavadas com água ultra pura e então, secas naturalmente.

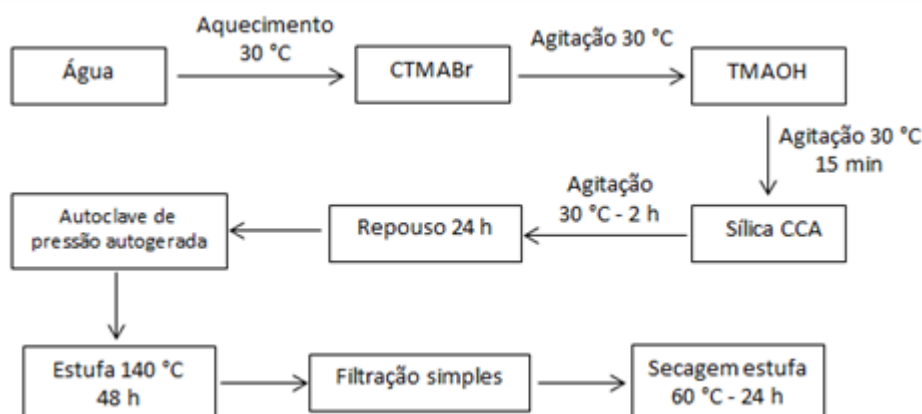
Preparo da peneira molecular

O material foi preparado com a seguinte composição molar da mistura reacional:



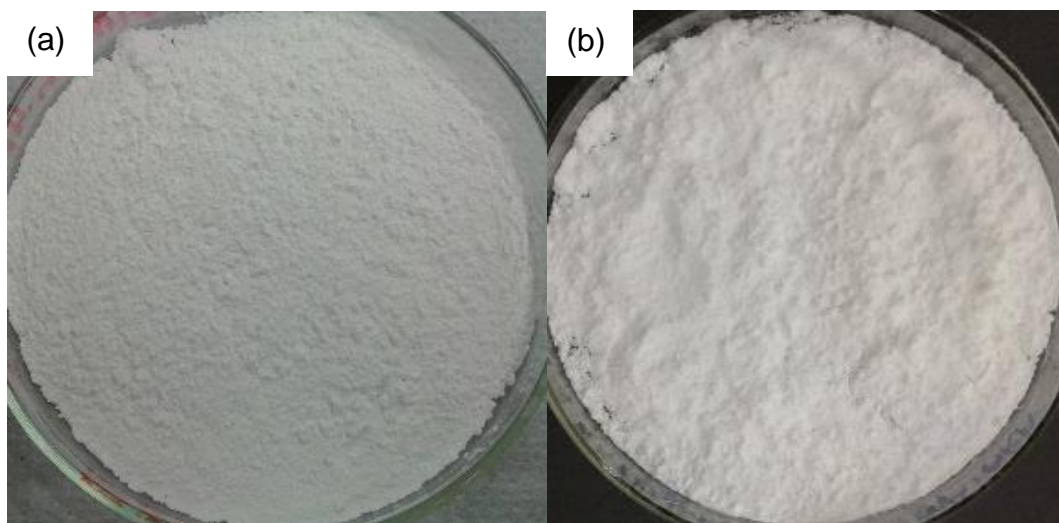
Foram acrescentados 23,55 g de água ultra pura em um béquer de 100 mL e este foi submetido ao aquecimento à temperatura de 30 °C. Acrescentou-se 3,29 g de CTMABr (Sigma-Aldrich, 99%) agitando vagarosamente até solubilização. Em um béquer de plástico foram pesados 1,15 g de TMAOH (hidróxido de tetrametilamônio) (J. T. Baker, 98%) o qual foi acrescentado ao primeiro béquer e a mistura resultante ficou sob agitação por 15 min a 30 °C. Após, foi acrescentada a fonte de sílica cinza de casca de arroz, previamente seca a 110 °C por 24 h, mantendo sob agitação e temperatura controlada de 30 °C por 2 h. O gel resultante ficou em repouso por 24 h e após este período foi colocado na autoclave de pressão autógena, previamente preparada. A autoclave com o material ficou em estufa por 48 h a temperatura de 140 °C. Retirada da estufa e após seu resfriamento, a autoclave foi aberta e o material obtido foi filtrado por meio de filtração simples e lavado com 300 mL de água destilada. O mesmo foi seco em estufa por 24 h a 60 °C. Em seguida o material foi macerado e armazenado em recipiente de vidro. O fluxograma deste processo está ilustrado na FIGURA 13 e na FIGURA 14b pode ser observado o aspecto do material obtido.

FIGURA 13 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR [CTA+]₃Si-MCM-41 PELO MÉTODO CHENG et al. (1997)



FONTE: A autora (2017).

FIGURA 14 – SUPORTES: a) MCM-41_TEOS; b) MCM-41_CCA



FONTE: A autora (2017).

3.2.1 Calcinação do suporte

As peneiras moleculares obtidas conforme os métodos citados anteriormente foram calcinadas em forno tipo mufla, seguindo a rampa:

- $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h;
- $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h;
- $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h;
- $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 h.

Após a calcinação, os suportes passaram a ser denominados Si-MCM-41, pois o surfactante foi eliminado.

3.3 PREPARO DOS CATALISADORES

Foi utilizado o método de impregnação úmida e como precursor de níquel foi utilizado o nitrato de níquel hexahidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Biotec, 97%).

A determinação da quantidade de metal a ser impregnada foi feita por meio da EQUAÇÃO 9 (MEZALIRA, 2011):

$$m_{sal} = \frac{\%met * msup * MMsal}{MMmet * (100 - \%met)}$$

EQUAÇÃO 9

Onde:

%met = porcentagem do metal;

msal = massa do sal metálico (g);

msup = massa do suporte (g);

MMsal = massa molecular do sal metálico (g mol^{-1});

MMmet = massa molecular do metal (g mol^{-1})

Para cada grama de suporte foram utilizados 7 mL de água destilada para dissolução do sal. A solução do sal e a quantidade de suporte desejada foram adicionadas em um balão no rotaevaporador. A solução resultante foi mantida sob agitação de 80 rpm a 60 °C por 30 min e em seguida acionado o sistema de vácuo e elevada a temperatura para 90 °C para evaporar a água.

O suporte impregnado foi seco em estufa a 110 °C por 24 h, passado novamente em peneira com malha de 0,106 mm e calcinado a 800 °C, utilizando a seguinte rampa:

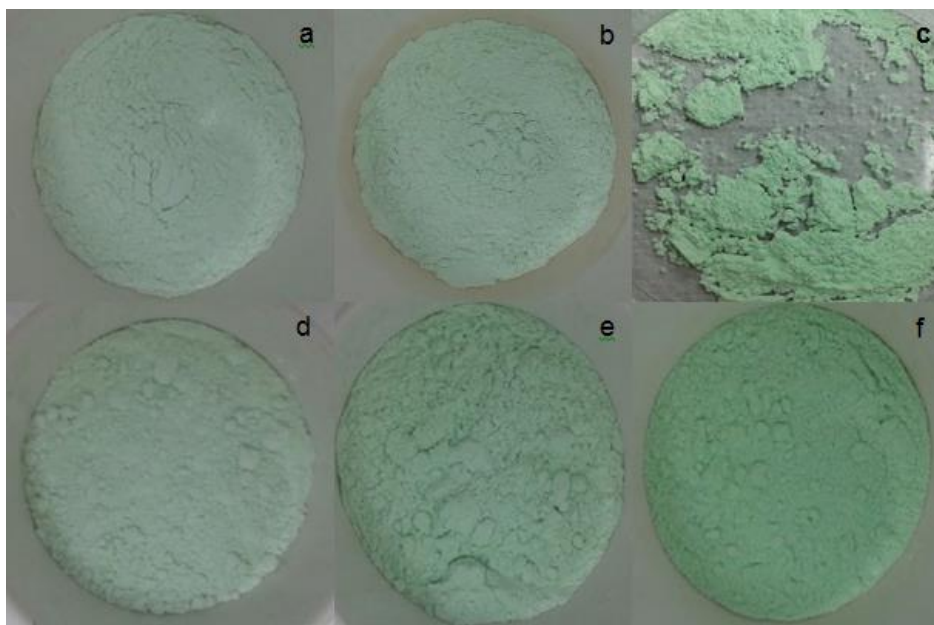
- 3,0 °C min⁻¹ até 200 °C por 1 h;
- 3,0 °C min⁻¹ até 500 °C por 1 h;
- 5,0 °C min⁻¹ até 800 °C por 4 h.

Os cálculos de impregnação foram feitos para se obter 10%, 20% e 50% em massa de Ni. Para facilitar a discussão os suportes e catalisadores serão denominados de acordo com a fonte de sílica utilizada:

- suporte e catalisadores preparados com a fonte de sílica TEOS: MCM-41_TEOS, 10Ni/MCM-41_TEOS, 20Ni/MCM-41_TEOS e 50Ni/MCM-41_TEOS;
- suporte e catalisadores preparados com a fonte de sílica CCA: MCM-41_CCA, 10Ni/MCM-41_CCA, 20Ni/MCM-41_CCA e 50Ni/MCM-41_CCA.

Na FIGURA 15 podem ser observados os catalisadores impregnados antes da calcinação.

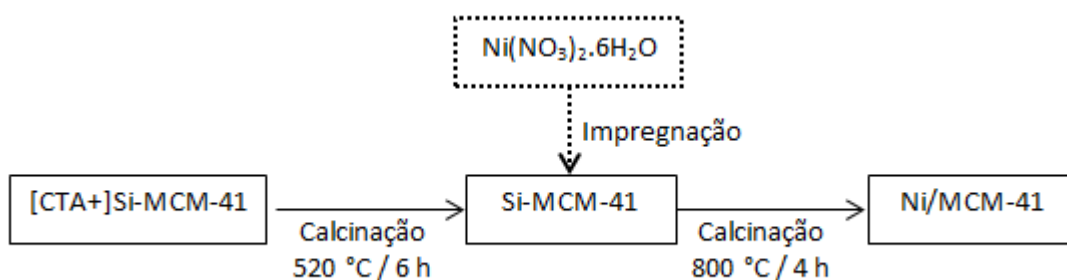
FIGURA 15 – CATALISADORES ANTES DA CALCINAÇÃO: (a) 10Ni/MCM-41_TEOS, (b) 20Ni/MCM-41_TEOS, (c) 50Ni/MCM-41_TEOS, (d) 10Ni/MCM-41_CCA, (e) 20Ni/MCM-41_CCA e (f) 50Ni/MCM-41_CCA



FONTE: A autora (2017).

O fluxograma do preparo dos catalisadores está ilustrado na FIGURA 16.

FIGURA 16 – FLUXOGRAMA DO PREPARO DOS CATALISADORES



FONTE: A autora (2017).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES

Os materiais sintetizados, tanto as peneiras moleculares quanto os catalisadores, foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX) e

fisissorção de N_2 . Para os catalisadores foi feita ainda dessorção de amônia a temperatura programada (DTP- NH_3). Após os ensaios catalíticos, foi verificado quais catalisadores apresentaram melhor desempenho catalítico (um com fonte de sílica TEOS e um com fonte de sílica CCA) e foi realizada análise de termogravimetria (ATG), tanto do catalisador quanto do material coqueificado, além do material coqueificado oriundo do teste de estabilidade.

3.4.1 Fisissorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção de N_2 determinam volume, tamanho e geometria, além da área específica do material quanto à micro, meso e macroporosidade (SCHWANKE E PERGHER, 2012). Por meio da determinação do volume de gás N_2 adsorvido fisicamente na superfície é possível determinar a área específica do material analisado. O gás N_2 é usado por apresentar interação com a maioria dos sólidos.

Em um analisador da marca Quantachrome, modelo Nova 2000e, disponível no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis (LabCatProBio) da UFPR – Setor Palotina, foi obtida a área específica dos catalisadores por meio do método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e, pelo método Barret-Joyer-Halenda (BJH), foram obtidos diâmetro e volume de mesoporos.

Para a análise, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 200 °C por 4 h para retirada da umidade e possíveis espécies adsorvidas da superfície do material. Para o cálculo da área por BET foram utilizados dados obtidos a P/P_0 na faixa de 0,05 e 0,3.

3.4.2 Difratometria de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X se baseia na difração de radiação X pelos planos do retículo cristalino das amostras a fim de se obter informações sobre as propriedades de um determinado material como, por exemplo, determinar a estrutura, as fases cristalinas e o grau de cristalinidade dos catalisadores. Cada material cristalino tem padrões de difração característicos (SCHWANKE E PERGHER, 2012).

As análises de DRX foram realizadas na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) – Campus Toledo, em um difratômetro Bruker, modelo D2-

PHASER, utilizando as amostras na forma de pó, com granulometria abaixo de 106 μm . As leituras foram efetuadas no intervalo de 2θ entre $1,5^\circ$ e 80° , com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e filtro de níquel, com uma voltagem de 30 kV, corrente de 10 mA e varredura contínua de $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ e tempo por passo de 1,0 s.

3.4.3 Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH₃)

As análises de DTP podem ser realizadas com o uso de diferentes gases. A amônia é utilizada devido a sua reatividade enquanto base e ao pequeno tamanho de sua molécula que facilita o acesso aos microporos.

Um dos objetivos da análise de DTP-NH₃ é a determinação da temperatura em que ocorrerá este fenômeno da dessorção. Para tanto, as amostras são submetidas ao aumento gradual da temperatura, além de fluxo de um gás inerte para eliminação de impurezas. Outro objetivo desta técnica é a determinação da quantidade e força dos sítios ácidos presentes no material analisado. Estes sítios ácidos, apesar de não poderem ser diferenciados por esta técnica, podem ser de Lewis ou de Bronsted, uma vez que a adsorção pode ocorrer tanto como NH₃ como NH₄⁺ (MENDES, 2012).

As análises foram realizadas no laboratório de catálise do DEQ/UEM em uma unidade multipropósito Chembet 3000 da QuantaChrome Instruments com detector de condutividade térmica, onde foram utilizados aproximadamente 100 mg de amostra. Com a finalidade de remover compostos indesejáveis adsorvidos nas amostras, estas foram em primeiro momento, submetidas a um pré-tratamento em temperatura de 300 °C e com fluxo de nitrogênio a vazão de 30 mL min⁻¹ durante 1 h. Em seguida, para que a amostra ficasse na forma ativada, foi feita a redução da fase metálica com uma mistura 5% H₂/N₂ a 90 mL min⁻¹ a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 700 °C, mantendo esta temperatura por 1 h e resfriando com N₂. A adsorção de amônia foi realizada na sequência com 75 mL min⁻¹ de uma mistura de 5% NH₃/N₂ a 100 °C. Após, foi realizada a remoção do material fisissorvido ao utilizar fluxo de N₂ por 2 h. Em etapa final, a parte quimissorvida foi dessorvida sob taxa de 10 °C min⁻¹ até a temperatura final de 700 °C.

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV) analisa a morfologia do material e as aglomerações de partícula em uma escala de até cerca de 10 nm (SCHWANKE E PERGHER, 2012). Também permite verificar a formação de coque sobre a superfície do catalisador.

Esta análise foi realizada na Central de Microscopia Eletrônica da UFPR – Setor Palotina e foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 440.

As amostras, em forma de pó, foram previamente secas em estufa por 24 h em temperaturas em torno de 100 °C. Em seguida, foram espalhadas sobre uma fita de carbono dupla face, sobre o porta amostra. As amostras foram então secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (sputtering). Em módulo BSE (scattering), as micrografias foram obtidas utilizando detector de elétrons retroespalhados.

3.4.5 Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS)

A análise de EDS foi usada para análise semiquantitativa dos teores dos elementos químicos contidos nos catalisadores utilizando o equipamento Penta FET Precision da OXFORD INSTRUMENTS, acoplado ao MEV, também situado na Central de Microscopia Eletrônica da UFPR – Setor Palotina.

3.4.6 Análise termogravimétrica (ATG)

Por meio desta técnica é possível monitorar as variações de massa de determinada amostra em função do tempo ou da temperatura, sob atmosfera controlada. É uma análise quantitativa com a qual se obtém informações a respeito da faixa de temperatura em que ocorrem reações de decomposição e oxidação do material, além de processos físicos como sublimação, vaporização e dessorção (CRUZ, 2010b; MONTENEGRO, 2013). O equipamento analítico é composto basicamente por uma termobalança, onde ocorre a pesagem contínua da amostra conforme ela é aquecida ou resfriada.

Estas análises foram realizadas na UNIOESTE – Campus Toledo, num medidor termogravimétrico STA 6000 PerkinElmer. A quantidade inicial de amostra foi em torno de 9 mg, com temperatura inicial de 30 °C e razão de aquecimento

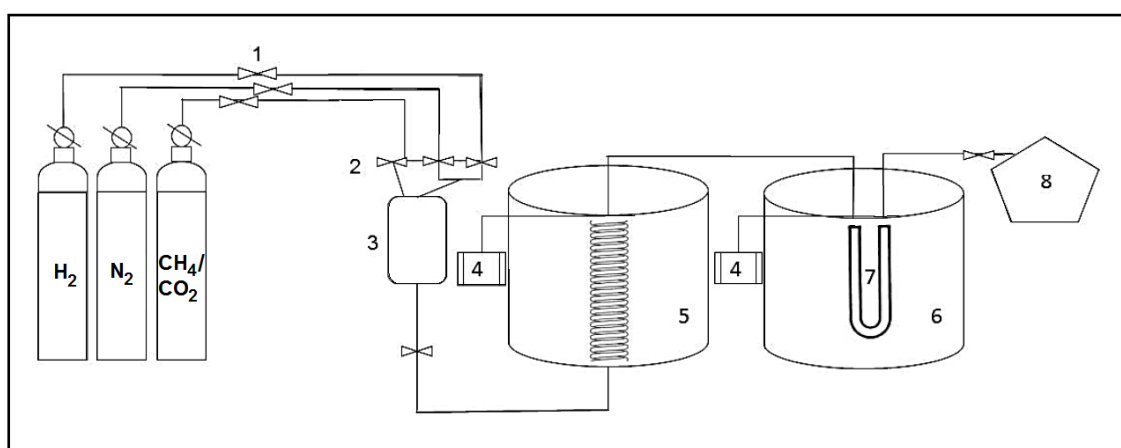
$10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Foi utilizado ambiente inerte de N_2 com vazão constante de 30 mL min^{-1} . Para as amostras pós-reação foi utilizada atmosfera oxidante. As amostras pós-reação foram previamente peneiradas em malha $63\text{ }\mu\text{m}$ para remoção da sílica de cromatografia usada na diluição do catalisador, como descrito no item 3.5.2.

3.5 TESTES CATALÍTICOS

3.5.1 Reator para RS

Na FIGURA 17 pode ser observado um esquema do reator utilizado no processo de reforma a seco para o presente trabalho.

FIGURA 17 – ESQUEMA DO REATOR PARA REFORMA A SECO



FONTE: Schwengber (2014).

Os gases (hidrogênio, nitrogênio e mistura 1:1 de gás carbônico e metano) usados neste processo são acondicionados em cilindros adaptados com reguladores de pressão, com tubulação ligante de $\frac{1}{4}$ " de aço inox 316. Ao sair dos cilindros os gases passam pelo regulador (1), para ajustar pressão e vazão para entrada no reator. A união da tubulação para o reator é feita por meio de engates simples. Os gases passam por uma válvula de via única (2) para impedir o retorno e, em seguida, por um misturador de 250 mL (3). Após, a mistura entra no forno (5) que é responsável pelo pré-aquecimento dos gases em temperaturas $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ abaixo da temperatura reacional percorrendo uma tubulação de seis metros. A mistura passa

então para o forno reformador (6) e pelo reator tubular em formato de “U” (7) onde ocorre a reação de reforma. O forno pré-aquecedor e o reformador são constituídos por resistências controladas por controladores digitais (4) conectados a termopares do tipo K. Com o auxílio de um bolhômetro, é possível monitorar a vazão de saída dos gases que são coletados através de ampolas gasométricas e analisados em um cromatógrafo gasoso (8) (SCHWENGBER, 2014).

Na FIGURA 18 pode ser observada a foto do reator.

FIGURA 18 – REATOR EM FORMATO DE “U” ACOPLADO AO REATOR



FONTE: A autora (2017).

3.5.2 Preparo do reator

O reator em formato de “U” em tubo de $\frac{1}{4}$ ”, conforme a FIGURA 18, foi elaborado em aço inox nas dimensões de 25 cm de altura e 5 cm de distância entre as extremidades. A massa utilizada de catalisador foi 0,30 g e a massa de sílica foi 2,25 g. A massa de sílica foi determinada com base no trabalho de Schaffner (2015),

onde foram utilizados 1,50 g para 0,20 g de catalisador. Após pesados, o catalisador e a sílica gel 60 para cromatografia (Macherey-Nagel) granulometria de 210-500 μm foram homogeneizados e transferidos para o reator com auxílio de funil até completar a parte curva do reator. Na extremidade de saída do gás, foi adicionado lã de quartzo para que não ocorresse perda de catalisador. A FIGURA 18 mostra também o posicionamento do termopar, localizado na parte inferior onde foi acondicionado o catalisador, como forma de garantir que a temperatura reacional seja controlada o mais próximo possível do leito catalítico.

3.5.3 Ativação do catalisador

Para todos os testes catalíticos foi feita a ativação do catalisador utilizando um fluxo de H_2 (pureza >99,999% da Air Liquide) de 40 mL min^{-1} por aproximadamente 10 h, à temperatura no forno reacional de 700°C e o forno pré-aquecedor a 600°C .

Após o tempo de ativação, antes de iniciar a reação de reforma, foi passado fluxo de N_2 (pureza >99,999 da Air Liquide) pela linha de gás por 30 min para eliminar o H_2 presente, pois o N_2 é um gás inerte à maioria dos reagentes.

3.5.4 Ensaios reacionais

As reações RS do metano foram realizadas para avaliar a influência das diferentes fontes de sílica utilizadas para síntese da MCM-41 e a variação do teor de níquel no catalisador.

As peneiras moleculares foram sintetizadas com sílica proveniente de uma fonte comercial, o tetraetil ortosilicato (TEOS) e de uma fonte natural, a casca de arroz (CCA). Os teores de níquel para cada peneira foram de 10%, 20% e 50%. Como já citado, os catalisadores receberam as denominações levando em consideração esses dois fatores.

Para os ensaios catalíticos foi utilizada uma mistura de CH_4 e CO_2 com razão molar 1:1 (da IBG Gases Especiais, pureza 99,50%), VHSV de $30 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, temperatura de reação de 700°C e pressão atmosférica. O tempo de reação foi de 4 h.

A vazão volumétrica dos reagentes por massa do catalisador no reator (VHSV) indica o quociente entre a taxa de fluxo volumétrico dos reagentes dividido pela massa do catalisador no reator.

A fim de avaliar a estabilidade catalítica e a formação de coque, foi escolhido o catalisador que apresentou melhor desempenho na RS para realizar uma reação conduzida por 23 h sob as mesmas condições das demais reações e com coletas dos produtos gasosos feitas a cada 1 h.

3.5.5 Análise do produto gasoso

A coleta dos gases foi feita com 1 h e 4 h de reação, com o auxílio de ampolas gasométricas de 35 mL constituídas por uma válvula com sistema de pistão abre e fecha por sonda com auxílio do tubo de transferência.

As análises dos produtos gasosos foram feitas em um cromatógrafo a gás Micro GC modelo C2V-200, Thermo Scientific, com um nano detector TCD e colunas do tipo Plot - MS5A (Molecular Sieve 5A) e do tipo Bond-U (divinylbenzene type U). O gás de arraste utilizado foi Argônio.

A cromatografia gasosa é uma técnica utilizada para separação e análise de substâncias voláteis, onde a amostra é vaporizada e introduzida com o auxílio de uma fase móvel (gás de arraste) numa coluna cromatográfica (fase estacionária) e por afinidade, as substâncias separadas saem da coluna e passam por um detector. Este detector gera um sinal elétrico em função do tempo de saída de cada substância (característico do composto) e, por meio de picos com áreas proporcionais à massa de cada substância é feita a análise quantitativa (CRUZ, 2010b).

As conversões do CH_4 e CO_2 , os rendimento de H_2 e CO e a razão $\text{H}_2:\text{CO}$, foram calculados conforme as EQUAÇÕES 10, 11, 12, 13 e 14 (AYODELE et al., 2016c; CHARISIOU et al., 2016):

$$\% \text{CH}_4 (\text{conversão}) = \frac{\eta_{\text{CH}_4 \text{ inicial}} - \eta_{\text{CH}_4 \text{ final}}}{\eta_{\text{CH}_4 \text{ inicial}}} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 10}$$

$$\% \text{CO}_2 (\text{conversão}) = \frac{\eta_{\text{CO}_2 \text{ inicial}} - \eta_{\text{CO}_2 \text{ final}}}{\eta_{\text{CO}_2 \text{ inicial}}} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 11}$$

$$\% H_2 (\text{rendimento}) = \frac{\eta_{H_2 \text{ produzido}}}{2x \eta_{CH_4 \text{ inicial}}} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 12}$$

$$\% CO (\text{rendimento}) = \frac{\eta_{CO \text{ produzido}}}{\eta_{CO_2 \text{ inicial}} + \eta_{CH_4 \text{ inicial}}} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 13}$$

$$\text{Razão molar } \frac{H_2}{CO} = \frac{\eta_{H_2 \text{ produzido}}}{\eta_{CO \text{ produzido}}} \quad \text{EQUAÇÃO 14}$$

A fração molar (F_i) média de produtos foi calculada de acordo com a EQUAÇÃO 15 para cada componente i (CH_4 , CO_2 , CO ou H_2) na corrente de saída.

$$F_i = \frac{\eta_{i \text{ saída}}}{(\eta_{CH_4} + \eta_{CO_2} + \eta_{H_2} + \eta_{CO})_{saída}} \quad \text{EQUAÇÃO 15}$$

Na qual:

η = número de mols

4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A composição química da sílica de casca de arroz determinada por análise de fluorescência de raios X está apresentada na Tabela 6.

TABELA 6 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CCA

Óxidos	Quantidade (%)
P. F.*	1,20
SiO ₂	76,50
Al ₂ O ₃	0,12
Fe ₂ O ₃	0,03
TiO ₂	0,01
CaO	0,03
MgO	0,02
K ₂ O	0,41
Na ₂ O	10,20
ZrO ₂	-
P ₂ O ₅	0,19
BaO	0,04
SO ₃	10,40

* Perda ao Fogo.

FONTE: A autora (2017).

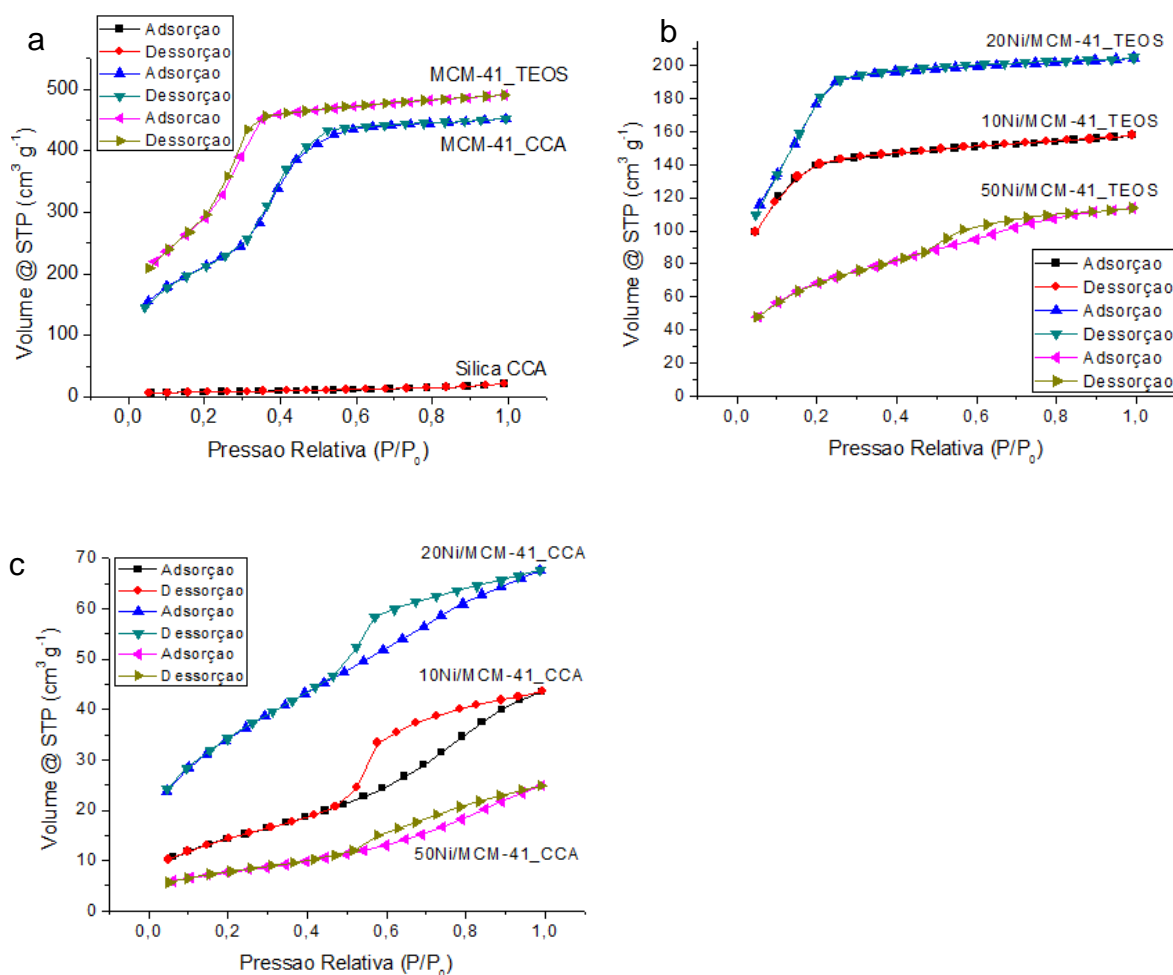
Os resultados mostram que o SiO₂ é componente mineral predominante na CCA conforme abordado anteriormente, com 76,5%, vindo de encontro ao reportado na literatura. Mostram também a presença de alguns óxidos, principalmente Na₂O e SO₃, com 10,2% e 10,4%, respectivamente, possivelmente oriundos do próprio solo de cultivo do arroz, visto que são nutrientes naturais considerados benéficos para o desenvolvimento da planta ou até mesmo do tratamento químico a que a CCA foi submetida previamente (WALTER et al., 2008; BRAGA et al., 2013).

Montenegro (2013) utilizou pó de vidro para síntese de MCM-41 e obteve resultados satisfatórios quanto às propriedades deste material mesoporoso. O pó de vidro utilizado apresentou em sua composição 70,5% de sílica, além de outros componentes como CaO, SO₃, MgO e Al₂O₃ (19,67%, 4,23%, 3,38% e 1,23%, respectivamente).

4.2 FISISSORÇÃO DE N₂

Na FIGURA 19 podem ser observadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para suportes e sílica CCA, catalisadores suportados em MCM-41_TEOS e catalisadores suportados em MCM-41_CCA, respectivamente, e na Tabela 7 podem ser observadas as propriedades texturais dos suportes e catalisadores.

FIGURA 19 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N₂: (a) SÍLICA E SUPORTES; (b) CATALISADORES TEOS; (c) CATALISADORES CCA



FONTE: A autora (2017).

TABELA 7 – PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS SUPORTES E CATALISADORES

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) (BJH)	Diâmetro de mesoporos (Å) (BJH)
MCM-41_CCA	772,5	0,45	31,54
10Ni/MCM-41_CCA	51,9	0,06	45,94
20Ni/MCM-41_CCA	122,8	0,07	45,54
50Ni/MCM-41_CCA	21,7	0,03	45,42
MCM-41_TEOS	1.239,5	0,09	31,52
10Ni/MCM-41_TEOS	454,7	0,03	31,41
20Ni/MCM-41_TEOS	638,7	0,02	31,46
50Ni/MCM-41_TEOS	239,4	0,09	40,30

FONTE: A autora (2017).

Na FIGURA 19a, os suportes MCM-41 apresentaram isotermas do tipo IV(b), conforme classificação da IUPAC, característico de material mesoporoso de menor largura, com um aumento linear no volume de adsorção de N_2 a pressões baixas, seguido de um ponto de inflexão com aumento acentuado à pressão relativa P/P_0 de 0,2 e 0,3 para MCM-41_TEOS e MCM-41_CCA, respectivamente. A condensação dos poros é o fenômeno onde um gás condensa no interior do poro a uma fase semelhante a um líquido, a uma pressão P menor que a pressão de saturação P_0 do líquido (THOMMES et al., 2015). O enchimento dos poros ocorre em pequena faixa de pressões relativas, em intervalos de 0,15 para MCM-41_TEOS e 0,2 para MCM-41_CCA (GRÜN, 1999).

Na FIGURA 19b, os catalisadores 10Ni/MCM-41_TEOS e 20Ni/MCM-41_TEOS apresentaram isotermas do tipo I(b). As isotermas do tipo I geralmente são dadas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida atinge um valor limite que se mantém estável e isso ocorre em função do volume de poro acessível e não pela área da superfície interna. Em função de a interação adsorvato-adsorvente ser maior em poros menores, ocorre um rápido enchimento dos poros à taxa de adsorção P/P_0 muito baixa. As isotermas tipo I(b) são obtidas para materiais com distribuição de tamanho de poro numa gama mais larga, o que inclui materiais com mesoporos estreitos ($< \sim 2,5$ nm). Os catalisadores em questão tiveram diâmetro em torno de 3 nm e volume de poros baixo, 0,3 e 0,2 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente, conforme observado na Tabela 7. O volume de poros baixo indica poros com menor variação de tamanho, confirmando que os mesoporos destes catalisadores são relativamente pequenos (THOMMES et al., 2015).

Os catalisadores 50Ni/MCM-41_TEOS (FIGURA 19b), 10Ni/MCM-41_CCA, 20Ni/MCM-41_CCA e 50Ni/MCM-41_CCA (FIGURA 19c) apresentaram isotermas do tipo IV(a) com histerese do tipo H2(a). As histereses do tipo H2 podem ocorrer em estruturas de poros mais complexas. A dessorção abrupta pode ser atribuída ao bloqueio dos poros ou à vaporização induzida por cavitação (THOMMES et al., 2015).

Conforme os dados da Tabela 8, os suportes apresentaram área específica bastante elevada, $1.239,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para MCM-41_TEOS e $772,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para MCM-41_CCA.

A área específica diminuiu com a impregnação de níquel. Essa alteração pode também ser observada nas isotermas de adsorção/dessorção (FIGURAS 19b e 19c), que mostram claramente a diferença no volume de N_2 adsorvido entre os suportes e os catalisadores. Isso se dá possivelmente pela presença de óxido de níquel (NiO) livre na superfície dos poros do suporte, levando também a diminuição no volume de poros por massa (MONTENEGRO, 2013).

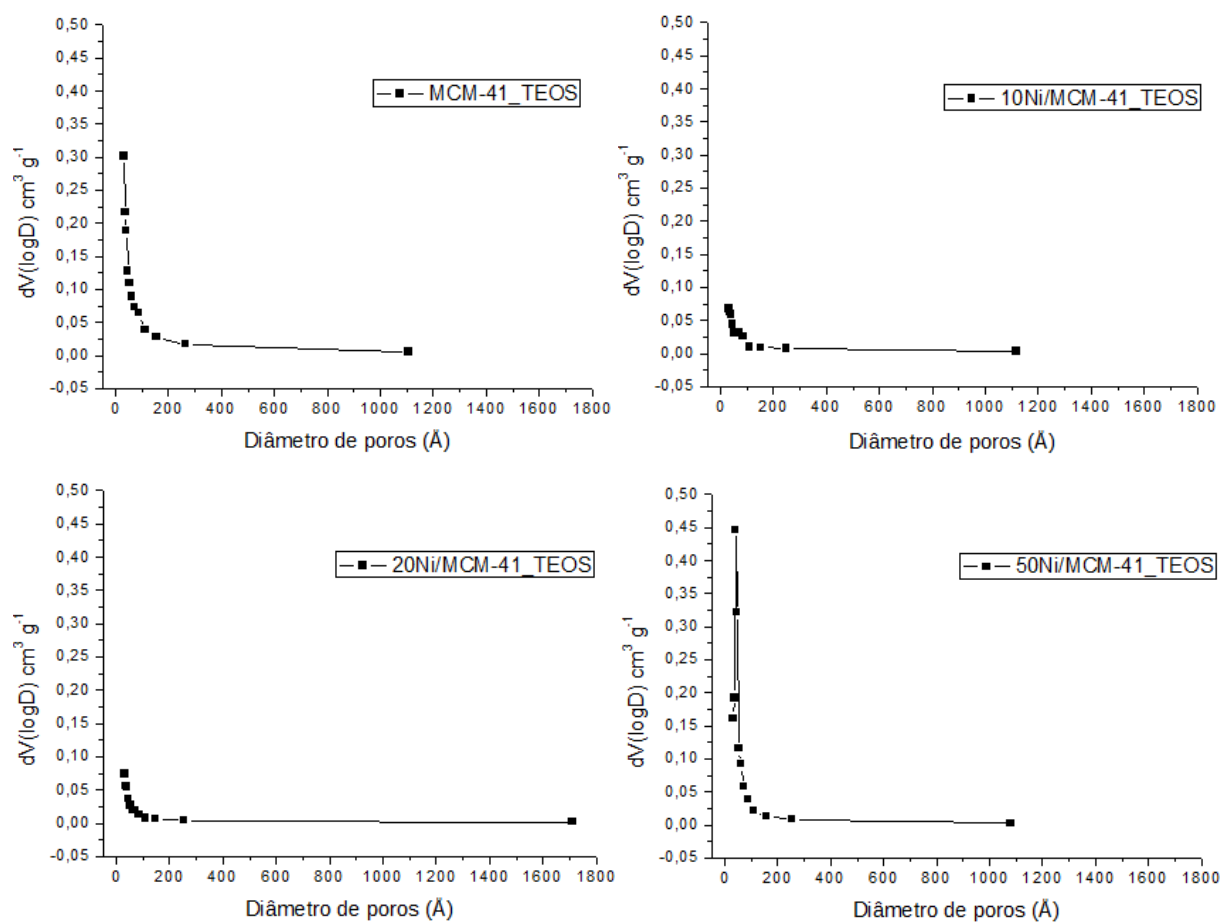
No entanto as áreas específicas apresentadas pelos catalisadores suportados em MCM-41_TEOS foram ainda elevadas ($454,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para 10% de níquel, $638,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para 20% e $239,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para 50% de níquel), enquanto que os catalisadores CCA apresentaram menores valores de área específica em virtude de o suporte MCM-41_CCA já apresentar menor área se comparado ao outro suporte.

Os catalisadores com 50% de níquel, por exemplo, apresentaram a menor área específica se comparados aos demais com a mesma fonte de sílica. Conforme os resultados de DRX apresentados na sequência, são os materiais com maior quantidade de NiO livre, gerando um bloqueio local dos canais dos poros levando a dificuldade da adsorção de N_2 no catalisador.

Entre os catalisadores de mesma fonte de sílica pode ser observado que os que foram impregnados com 20% de níquel apresentaram maior capacidade de adsorção, logo maior área específica, sendo que o 20Ni/MCM-41_TEOS (FIGURA 19b) se sobressaiu ao 20Ni/MCM-41_CCA (FIGURA 19c).

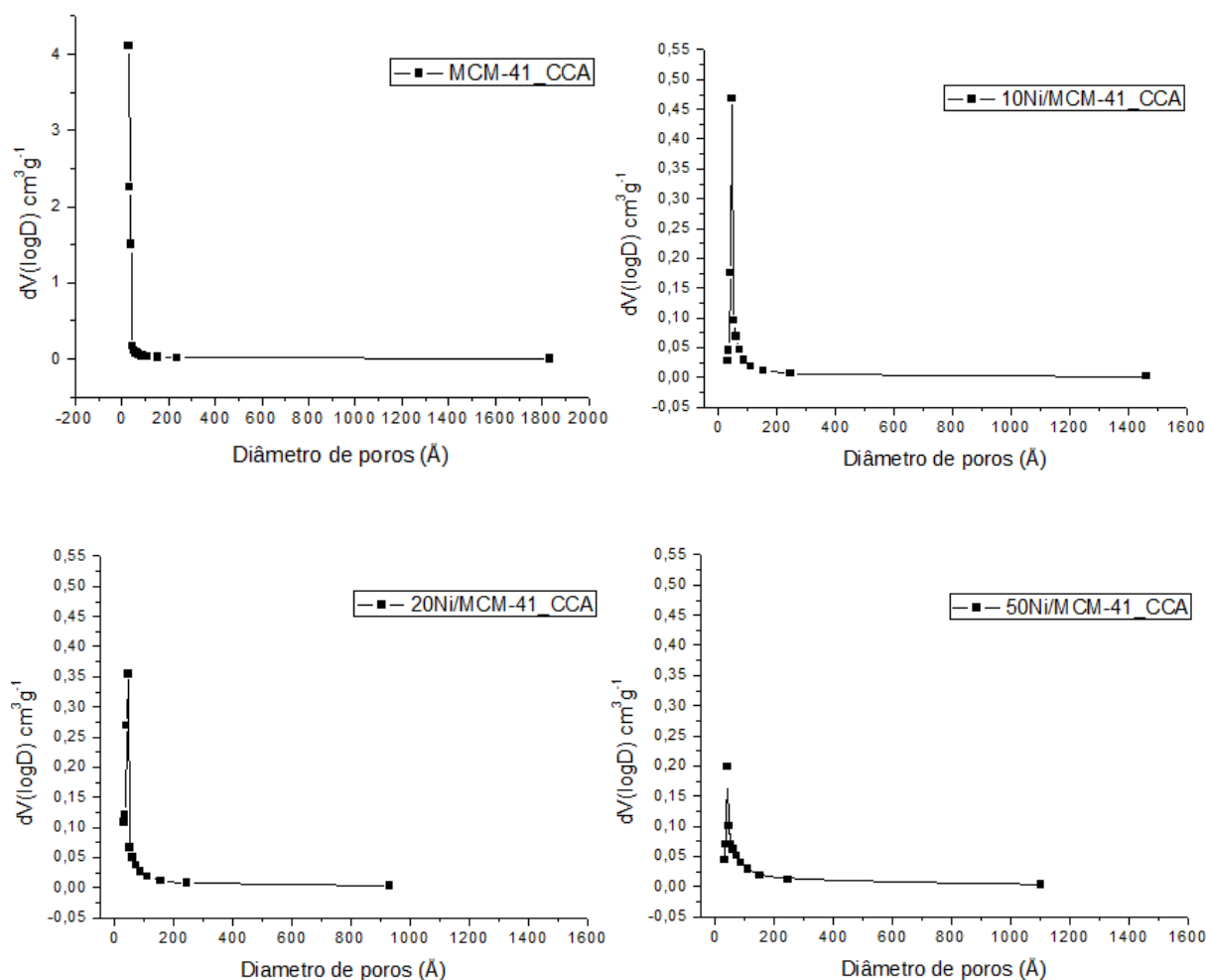
Nas FIGURAS 20 e 21 estão apresentadas as distribuições de volume de poros dos suportes e catalisadores.

FIGURA 20 – DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME DE POROS DO SUPORTE E CATALISADORES TEOS



FONTE: A autora (2017).

FIGURA 21 – DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME DE POROS DO SUPORTE E CATALISADORES CCA



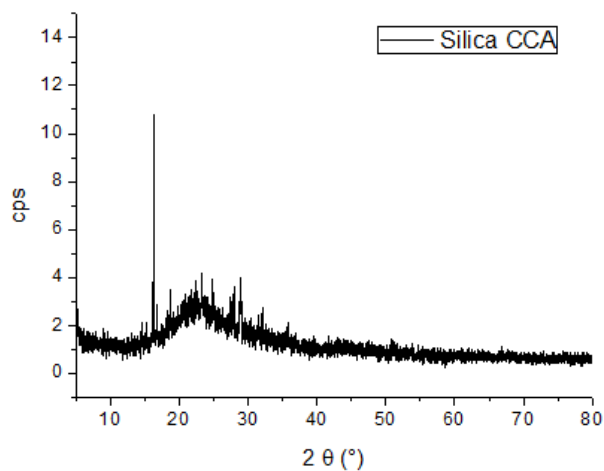
FONTE: A autora (2017).

Para ambos os materiais, tanto com fonte de sílica TEOS (FIGURA 20) como CCA (FIGURA 21), as distribuições seguem uma mesma tendência, sendo monomodais e com a maioria dos valores de dimensões de poros concentrados na faixa de 30 a 50 Å. Dessa forma, os materiais podem ser classificados como mesoporosos segundo a IUPAC (2 a 50 nm ou 20 a 500 Å).

4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas da sílica CCA, dos suportes e dos catalisadores podem ser observados nas FIGURAS 22, 23 e 24, respectivamente.

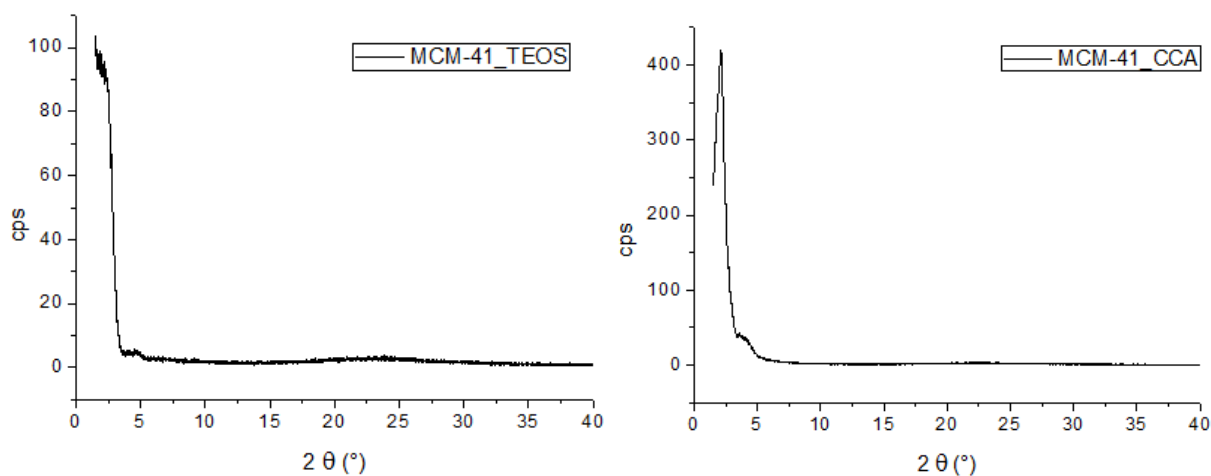
FIGURA 22 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA SÍLICA CCA



FONTE: A autora (2017).

Conforme apresentado na FIGURA 22, a sílica CCA apresenta um halo de baixa intensidade entre 15° e 30° indicando comportamento amorfo para este material, típico da forma estrutural da CCA e com um pico com baixa intensidade em torno de 18° possivelmente indicando traços de sílica cristalina (PINEDA et al., 2012). A sílica amorfa tem alta reatividade para ser usada na síntese de MCM-41 (BRAGA et al., 2013; WU et al., 2017).

FIGURA 23 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS SUPORTES

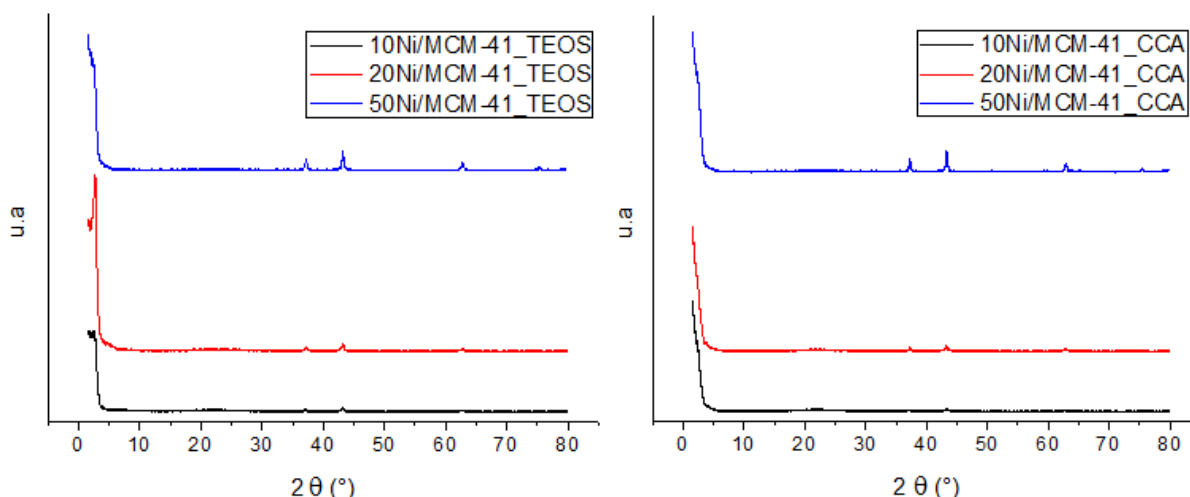


FONTE: A autora (2017).

Conforme a FIGURA 23, os suportes apresentaram os picos a baixo ângulo característicos de MCM-41, sendo o primeiro mais intenso em 2° , correspondente ao plano 100, que indica que o material apresentou estrutura hexagonal. Outros dois picos de menor intensidade em torno de 4° foram observados e se referem aos planos 110 e 200, os quais indicam o grau de organização do sistema de poros, ou seja, que as estruturas hexagonais do sistema de poros estão ordenadas (GRÜN et al., 1999; MONTENEGRO et al., 2013; BRAGA et al., 2013).

Pela intensidade do primeiro pico pode ser considerado que a MCM-41_CCA apresenta melhor formação de estruturas hexagonais e, conseqüentemente, melhor organização do sistema de poros se comparada à MCM-41_TEOS.

FIGURA 24 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS CATALISADORES



FONTE: A autora (2017).

Após a impregnação com níquel os catalisadores foram analisados e pode ser verificado na FIGURA 24 que apenas o primeiro pico (2°) foi mantido para todas as amostras, sendo que para os catalisadores TEOS os picos foram mantidos mais bem definidos se comparados aos catalisadores CCA.

A presença desse único pico indica que, possivelmente, foi perdida a ordenação dos poros, mantendo-se apenas a estrutura hexagonal dos mesoporos. Isso ocorreu possivelmente devido ao próprio processo de impregnação e/ou à calcinação dos catalisadores impregnados.

O pico a 2° mais evidente para o catalisador 20Ni/MCM-41_TEOS mostra que a estrutura do material apresentou melhor organização em relação aos catalisadores CCA, por exemplo. Além disso, conforme os dados da Tabela 7, os catalisadores CCA apresentaram maior volume de poros de acordo com o que foi dito anteriormente. O maior volume de poros pode indicar que o diâmetro dos poros é maior e como consequência o pico fica a um ângulo muito baixo ($<1,5^\circ$), não aparecendo no gráfico de DRX.

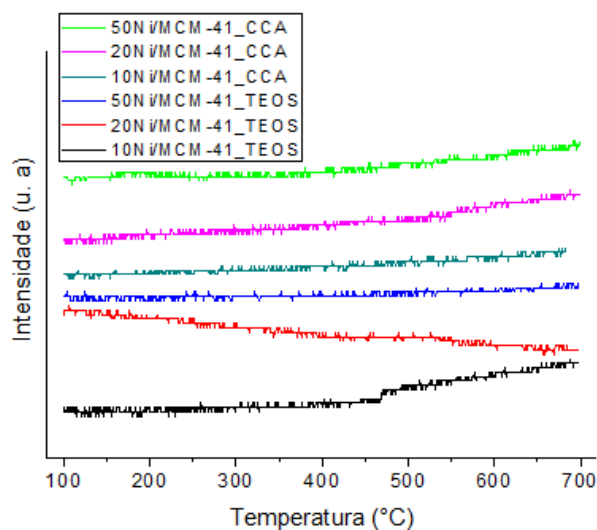
O catalisador 50Ni/MCM-41_TEOS também não apresentou um pico muito bem definido a baixo ângulo. Possivelmente houve uma desordem na estrutura do material em função da impregnação, da alta quantidade de níquel impregnada e da calcinação a temperatura elevada (800 °C).

Foram observados ainda reflexões para todos os catalisadores em 37°, 43°, 63° e 75°, os quais indicam a presença de óxido de níquel (NiO), correspondente aos planos (111), (200) e (220), corroborando com o encontrado por Ay e Üner (2015). No entanto, a presença destes picos mostra que uma parte deste óxido pode não ter sido disperso de maneira adequada, não sendo inserido totalmente nos poros da MCM-41 (MONTENEGRO, 2013; GARCIA-VARGAS et al., 2014). Vale destacar que os dois tipos de catalisadores apresentaram comportamento parecido com relação ao NiO.

4.4 DESSORÇÃO DE AMÔNIA A TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-NH₃)

Por meio dos perfis de dessorção de amônia obtidos nos experimentos de DTP-NH₃, os quais estão representados na FIGURA 25, foi possível avaliar a acidez dos catalisadores de maneira qualitativa.

FIGURA 25 – PERFIL DE DESSORÇÃO DE AMÔNIA DOS CATALISADORES



FONTE: A autora (2017).

Diante da FIGURA 25 foi constatado que os catalisadores não apresentaram acidez mensurável, pois não houve formação de picos de dessorção, apenas houve aumento ou diminuição da linha base devido à taxa de aquecimento, mas que não caracteriza dessorção de NH_3 .

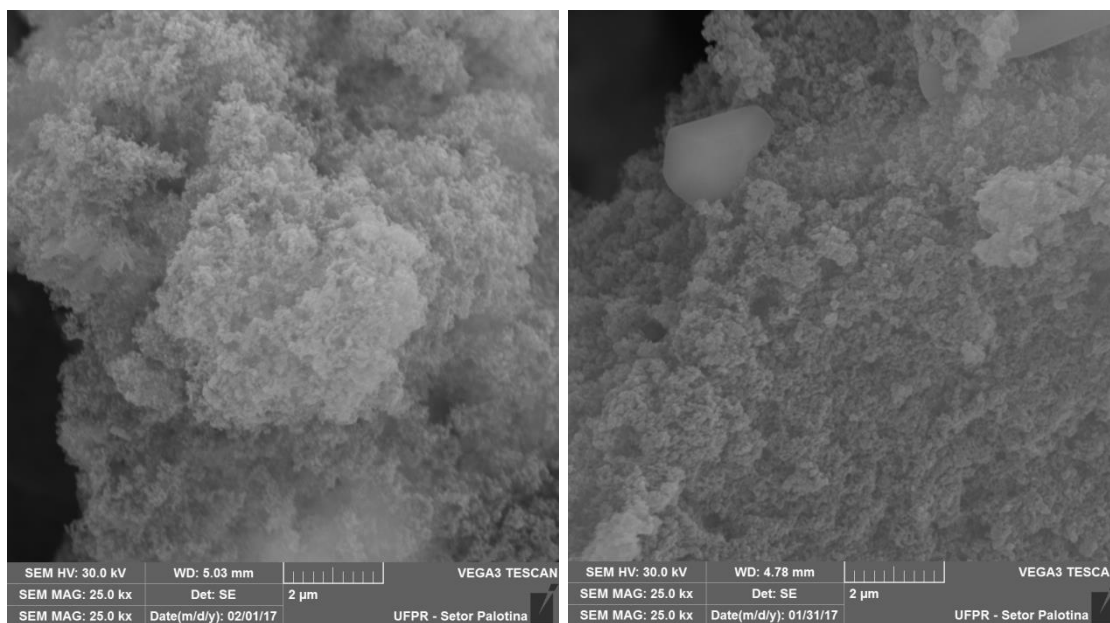
Dessa forma é possível concluir que os materiais analisados têm acidez nula, estando de acordo com o exposto na literatura (CHUMEE et al., 2009).

Quanto menor a acidez dos catalisadores, maior é a resistência à formação de depósitos de carbono em sua superfície, logo, maior a estabilidade e atividade catalítica. Com isso, estes catalisadores podem ser considerados para serem aplicados em reações RS visto que estas características são essenciais para garantir um bom desempenho catalítico (ROH E JUN, 2008; ALIPOUR et al., 2014).

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias da sílica CCA obtidas por MEV podem ser observadas na FIGURA 26.

FIGURA 26 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV: SÍLICA CCA

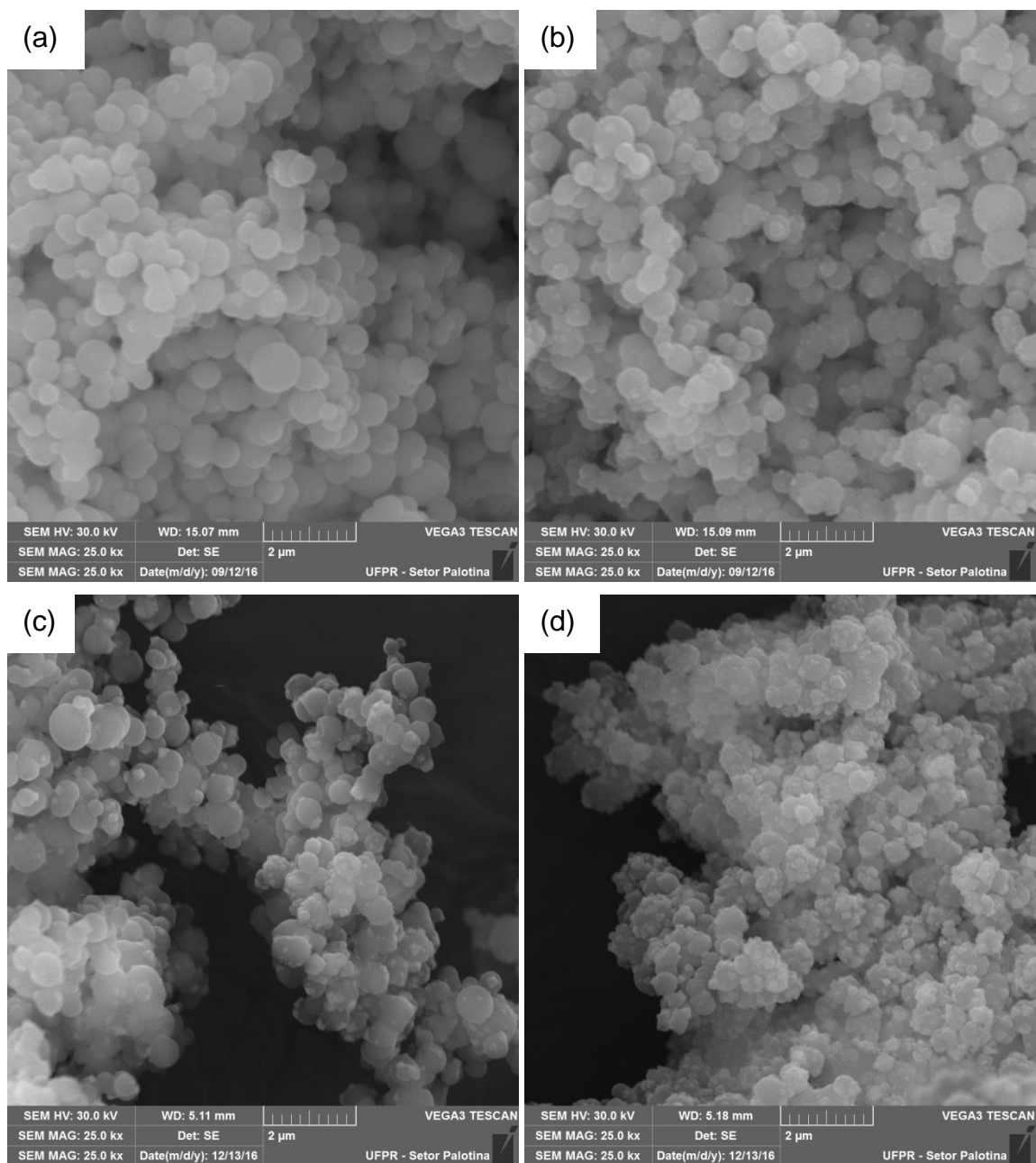


FONTE: A autora (2017).

Ao observar as micrografias da FIGURA 26 é possível verificar um pó composto por aglomerados de formato irregular.

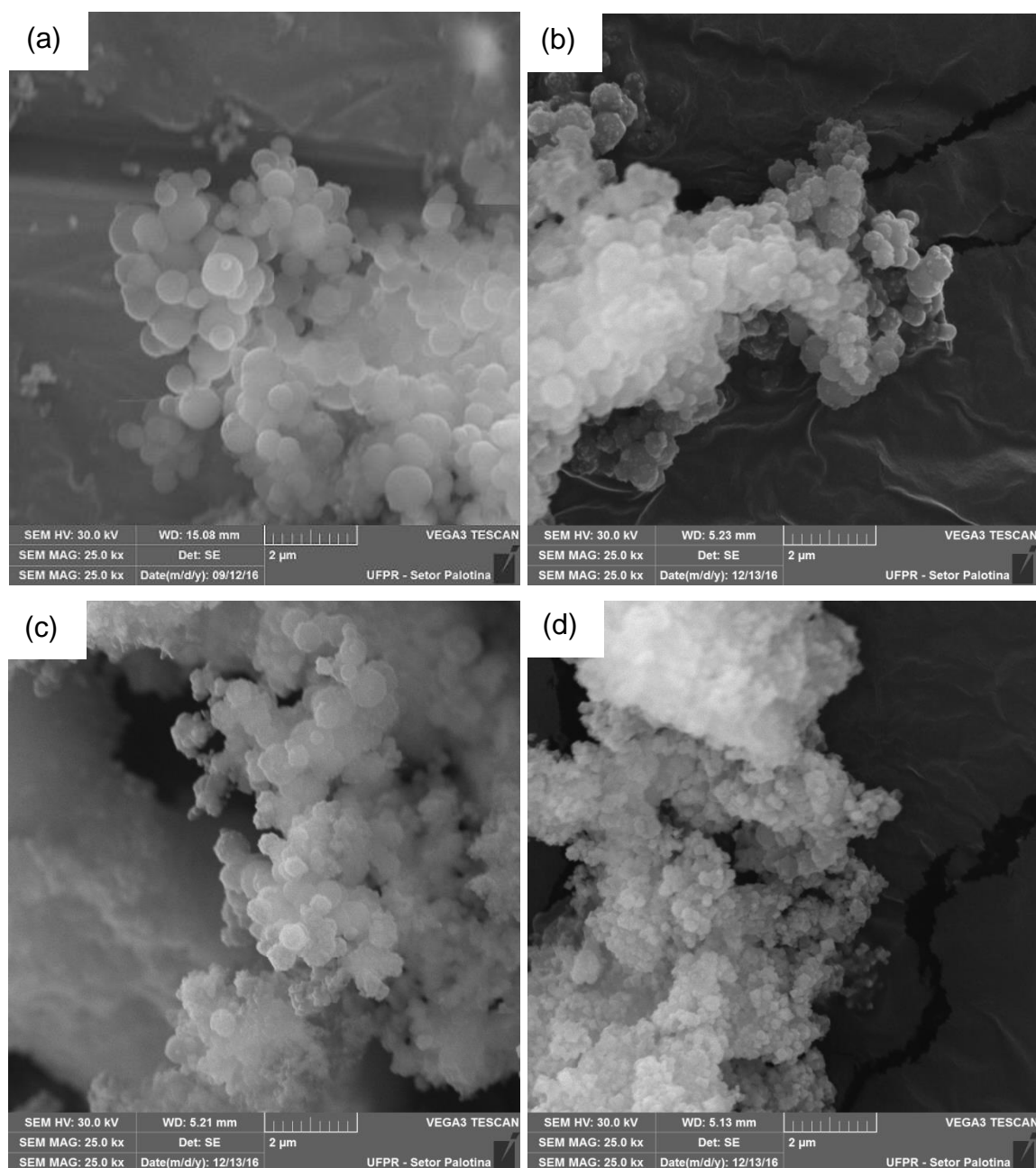
Nas FIGURAS 27 e 28 podem ser observadas as micrografias dos suportes e catalisadores.

FIGURA 27 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV: (a) MCM-41_TEOS; (b) 10Ni/MCM-41_TEOS; (c) 20Ni/MCM-41_TEOS; (d) 50Ni/MCM-41_TEOS



FONTE: A autora (2017).

FIGURA 28 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV: (a) MCM-41_CCA; (b) 10Ni/MCM-41_CCA; (c) 20Ni/MCM-41_CCA; (d) 50Ni/MCM-41_CCA



FONTE: A autora (2017).

Nas FIGURAS 27(a) e 28(a) podem ser observados aglomerados de partículas esféricas lisas, típicas de MCM-41 e com diâmetros variando de 200 nm a 1300 nm para a MCM-41_TEOS e 200 nm a 1000 nm para a MCM-41_CCA. Ao comparar os dois materiais e considerando que ambos foram sintetizados a partir de fontes de sílica diferentes, ambos apresentam imagens semelhantes, características

de MCM-41, assim como as imagens obtidas por Grün et al. (1999), Martins e Cardoso (2007) e Misran et al. (2007).

Nota-se nas FIGURAS 27(b, c, d) e 28(b, c, d), referentes aos catalisadores, a deposição de materiais na superfície destas partículas indicando possivelmente a presença de níquel, o que fica mais fácil de observar nos catalisadores com 50% de Ni. A segregação das partículas metálicas na superfície dos catalisadores pode causar problemas na atividade catalítica, diminuindo-a em função da redução da dispersão metálica.

4.6 ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)

Os teores dos elementos presentes nos suportes e catalisadores estão dispostos na Tabela 8 conforme determinado pela análise de EDS.

TABELA 8 – EDS DOS SUPORTES E CATALISADORES

Amostra	Elementos - Massa (%)				
	C	O	Si	Ni	Na
MCM-41_CCA	7,31	46,10	44,80	-	0,27
10Ni/MCM-41_CCA	7,20	48,56	32,38	11,40	0,47
20Ni/MCM-41_CCA	13,81	42,87	28,51	14,51	0,30
50Ni/MCM-41_CCA	5,60	37,88	17,53	38,88	0,11
MCM-41_TEOS	11,44	55,18	33,06	-	-
10Ni/MCM-41_TEOS	9,59	51,78	30,62	7,42	-
20Ni/MCM-41_TEOS	9,44	47,19	27,53	15,84	-
50Ni/MCM-41_TEOS	9,18	37,78	18,67	34,38	-

FONTE: A autora (2017).

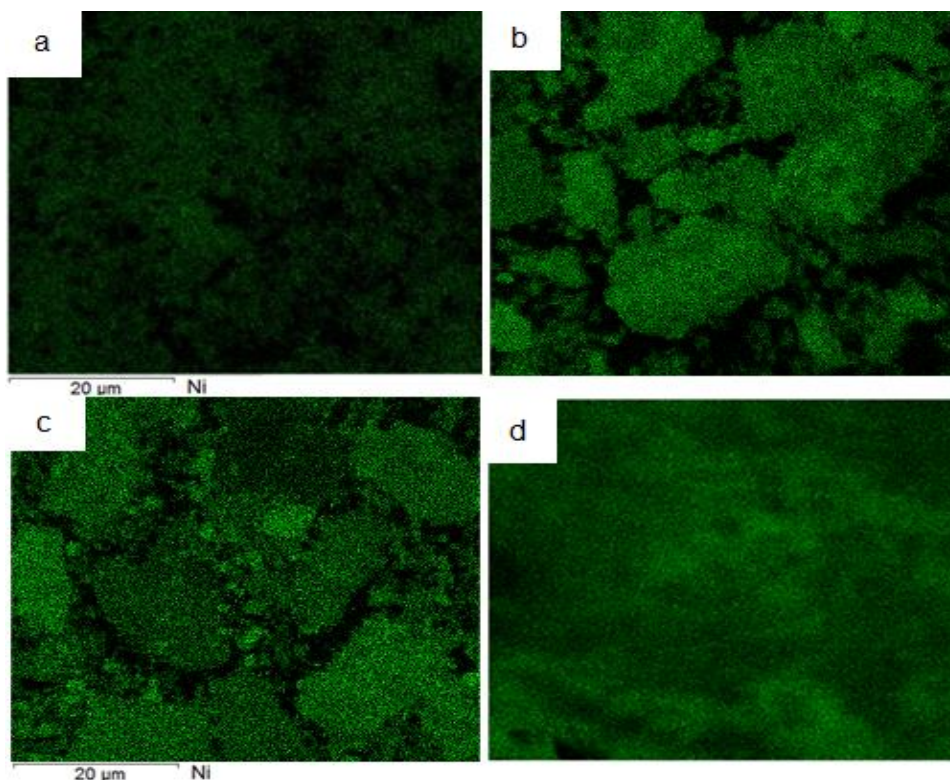
Por meio desta análise é possível verificar se o método de impregnação de níquel nos suportes foi eficiente. Para a maioria dos catalisadores a quantidade de níquel foi menor do que os valores calculados: 11,4% e 7,4% para 10Ni/MCM-41_CCA e 10Ni/MCM-41_TEOS (valor teórico de 10%); 14,5% e 15,8% para 20Ni/MCM-41_CCA e 20Ni/MCM-41_TEOS (valor calculado de 20%); 38,9% e 34,4% para 50Ni/MCM-41_CCA e 50Ni/MCM-41_TEOS (valor calculado de 50%) respectivamente. Vale ressaltar que esta é uma análise semiquantitativa, podendo

variar a composição dependendo do aglomerado de partículas considerado durante a análise.

Observa-se ainda a presença de pequenas quantidades de Sódio (Na) nas amostras a base de sílica CCA, remanescente da CCA que apresentou alta quantidade de Na_2O , conforme determinado por FRX. No entanto, não apresentou S (enxofre) remanescente do SO_3 presente na CCA. Sendo assim, o valor muito baixo de Na e a ausência de S indicam, possivelmente, que ambos foram lixiviados durante o processo de lavagem com água destilada e não participaram da construção da MCM-41.

Com a finalidade de analisar a distribuição de níquel na superfície dos catalisadores, na FIGURA 29 pode ser observado o mapeamento de níquel nos catalisadores 20Ni/MCM-41_TEOS, 50Ni/MCM-41_TEOS, 20Ni/MCM-41_CCA e 50Ni/MCM-41_CCA feito por meio da análise de EDS.

FIGURA 29 – MAPEAMENTO DE NÍQUEL OBTIDO POR EDS PARA OS CATALISADORES: a) 20Ni/MCM-41_TEOS; b) 50Ni/MCM-41_TEOS; c) 20Ni/MCM-41_CCA; d) 50Ni/MCM-41_CCA



FONTE: A autora (2017).

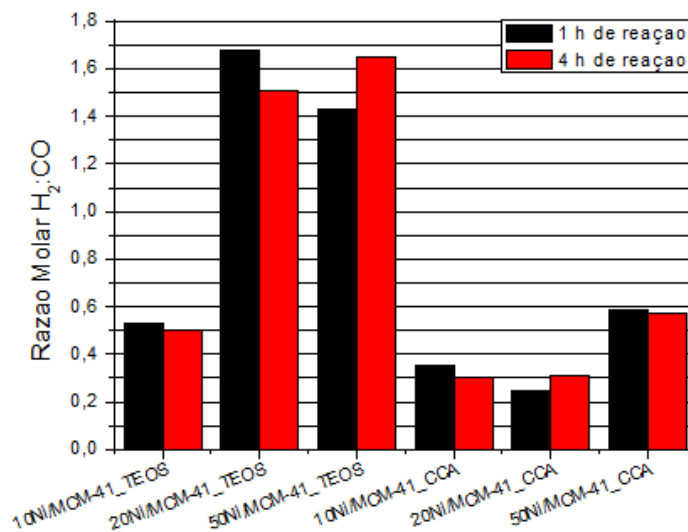
Como pôde ser observado nas imagens da FIGURA 29, houve uma boa dispersão do níquel na superfície dos catalisadores, sendo possível evidenciar a maior quantidade do metal nos catalisadores com 50% de níquel impregnado, porém, menos dispersos.

4.7 ENSAIOS REACIONAIS

Os catalisadores sintetizados a partir de diferentes fontes de sílica e impregnados com quantidades variadas do metal níquel como fase ativa foram aplicados no processo de reforma a seco do metano para produção de gás de síntese a fim de avaliar seu desempenho catalítico.

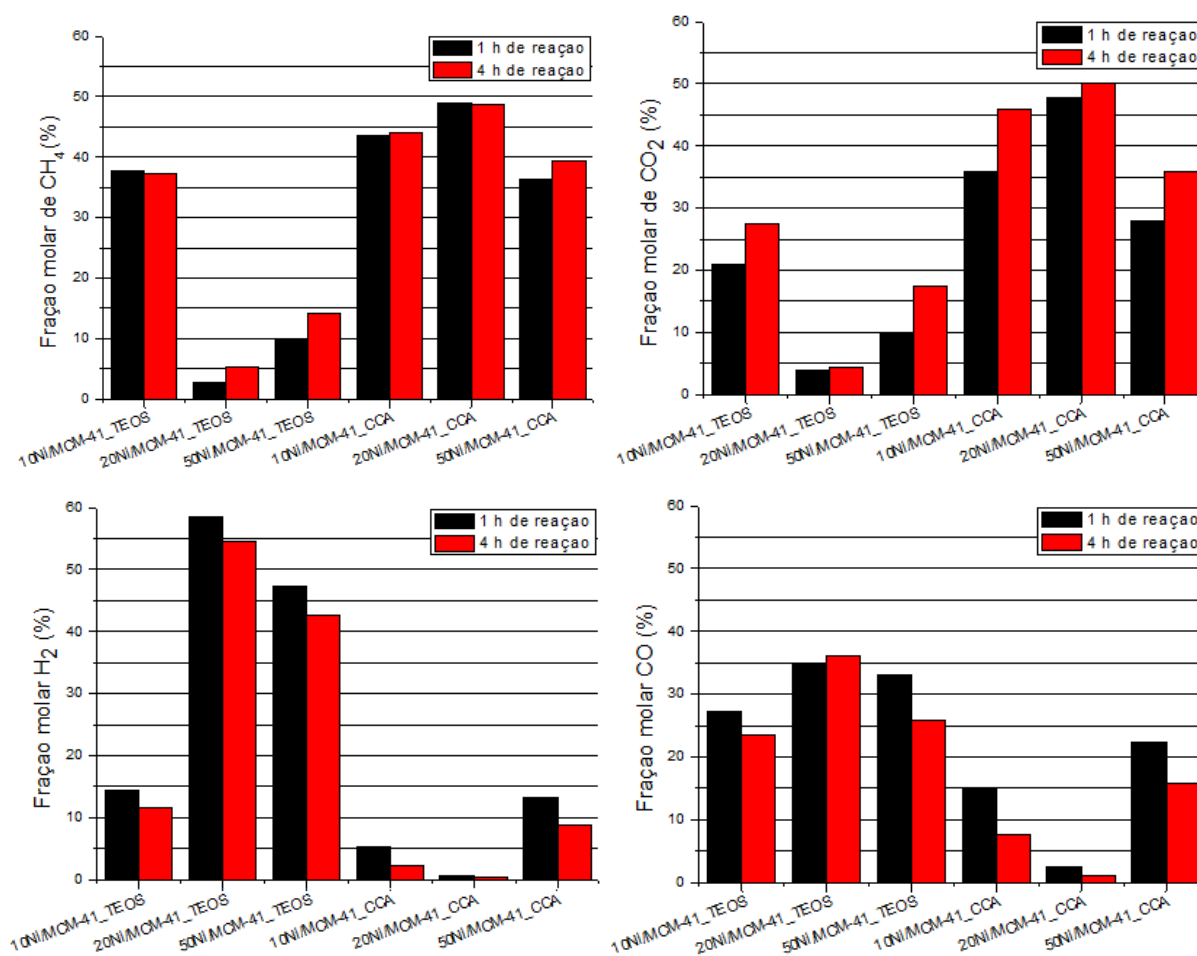
Na FIGURA 30 podem ser observadas as razões molares H_2/CO obtidas no processo RS e as frações molares dos produtos gasosos estão apresentadas na FIGURA 31.

FIGURA 30 – RAZÃO MOLAR $H_2:CO$



FONTE: A autora (2017).

FIGURA 31 – FRAÇÃO MOLAR DOS PRODUTOS GASOSOS



FONTE: A autora (2017).

Diante do apresentado pode ser observado que não houve variação significativa dos resultados em relação ao tempo de reação.

Conforme a FIGURA 31, os melhores resultados foram obtidos com os catalisadores suportados em MCM-41_TEOS, tendo destaque para o 20Ni/MCM-41_TEOS, que apresentou as menores frações molares para CH₄ e CO₂, cerca de 5% e 4%, respectivamente, e apresentou os maiores valores de fração molar para H₂ e CO, com aproximadamente 55% para H₂ e 36% para CO.

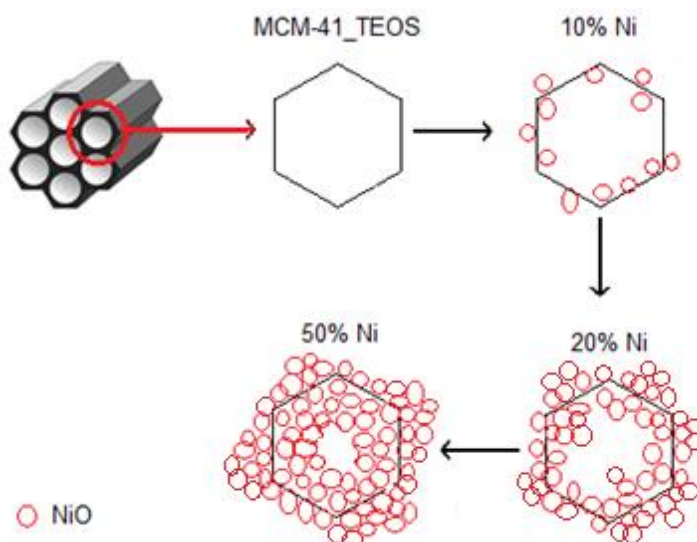
A fração molar de CO menor em relação a H₂ para os catalisadores 20Ni/MCM-41_TEOS e 50Ni/MCM-41_TEOS pode ser explicada pelo consumo de CO em função da ocorrência de reações paralelas: deslocamento gás-água (water-gas shift) (EQUAÇÃO 2), onde o CO reage com H₂O para formar CO₂ e H₂; reação de Boudouard (EQUAÇÃO 5), na qual duas moléculas de CO reagem formando CO₂ e C que é então depositado na superfície do catalisador, formando coque; redução

do CO (EQUAÇÃO 6), em que este reage com H_2 formando H_2O e C, que novamente é depositado na superfície do catalisador. Estes resultados levam às maiores razões $H_2:CO$ para estes catalisadores (1,5 e 1,65 respectivamente) (FIGURA 30).

Por outro lado, para o catalisador 10Ni/MCM-41_TEOS possivelmente ocorreu de maneira paralela a reação deslocamento gás-água inversa (EQUAÇÃO 2 inversa), onde o H_2 formado reage com o CO_2 para formar CO e H_2O , causando maior formação de CO em relação ao H_2 . Outra possível reação pode ter sido a metanação (EQUAÇÃO 8) onde ocorre a reação do H_2 formado com o CO_2 , produzindo CH_4 e H_2O .

Para os catalisadores TEOS é interessante observar que, quando a adição de níquel foi de 10%, as frações molares dos produtos H_2 e CO foram baixas e o incremento para 20% de níquel mostrou uma grande diferença positiva. Porém quando a adição de níquel foi de 50%, a variação em relação ao catalisador com 20% foi ligeiramente negativa. Conforme a FIGURA 32, na qual está representada uma parte do arranjo hexagonal da MCM-41, no catalisador com 10% de níquel provavelmente o metal entrou nos poros, mas formou pequena área ativa, não sendo suficiente para promover uma boa conversão de CH_4 e CO_2 ; para o catalisador com 20% de níquel, além do interior dos poros, o metal possivelmente ficou disperso também na superfície externa, aumentando a área ativa e, com isso, favorecendo a melhor conversão dos gases; e para o catalisador com 50% de níquel, pode ter ocorrido uma segregação dos metais na superfície do suporte devido à formação de NiO, diminuindo a área ativa em relação ao catalisador com 20% de Ni (Tabela 7 e FIGURAS 24 e 27).

FIGURA 32 – REPRESENTAÇÃO DA DISPERSÃO DE NÍQUEL NO SUPORTE MCM-41_TEOS



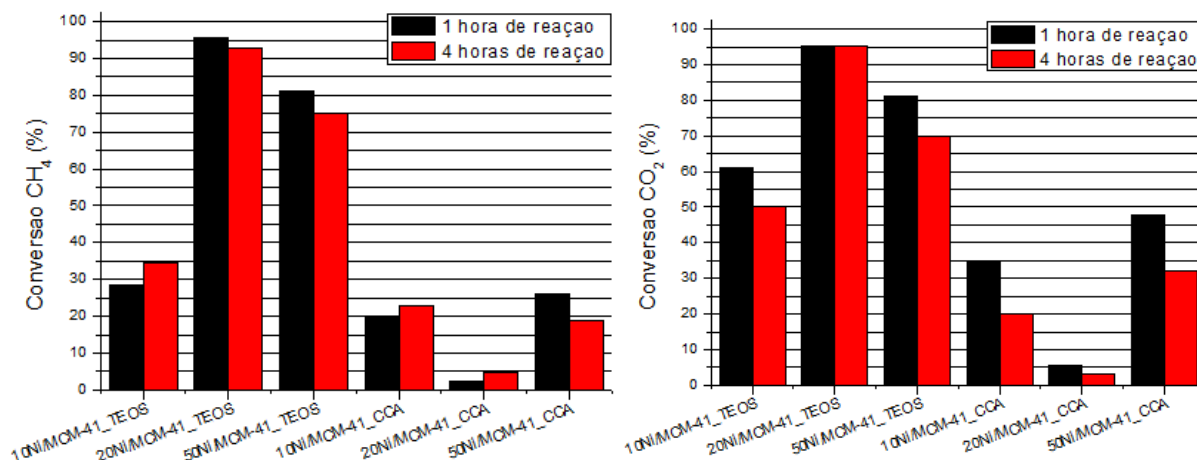
FONTE: A autora (2017).

Ainda comparando os catalisadores 20Ni/MCM-41_TEOS e 50Ni/MCM-41_TEOS em relação à razão $H_2:CO$, o primeiro apresentou razão mais próxima de 1 do que o segundo, indicando que a reação principal (EQUAÇÃO 3) foi ligeiramente favorecida. Logo para os catalisadores sintetizados com TEOS, o catalisador com 20% apresentou melhor desempenho na reação de RS.

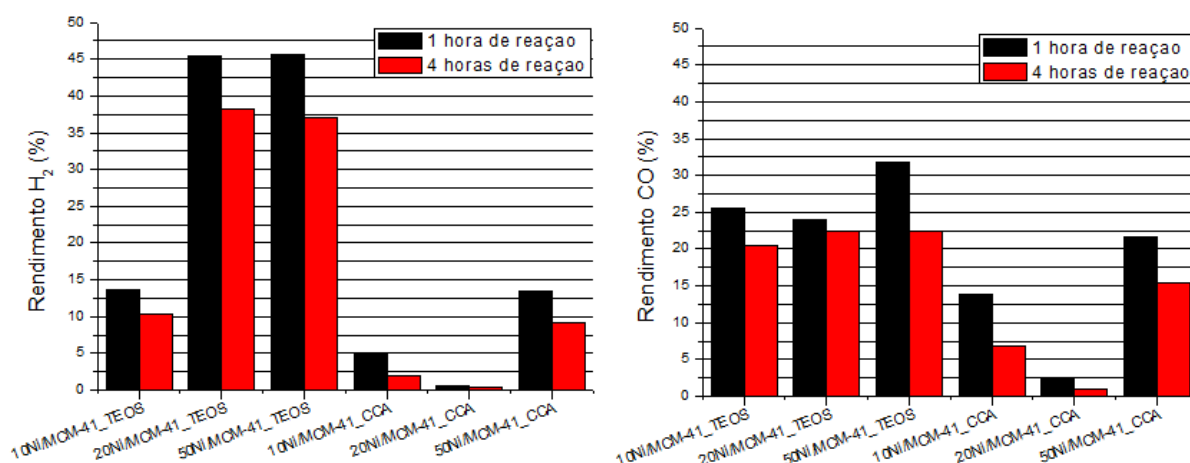
Razões $H_2:CO$ maiores que 1 se tornam mais viáveis em relação ao custo deste processo, uma vez que a quantidade de CO a ser removida é menor e isso permite a obtenção de H_2 de alta pureza a partir de gás de síntese (ALVES et al., 2013).

Os catalisadores suportados em MCM-41_CCA apresentaram resultados de fração molar de H_2 e CO inferiores quando comparados aos catalisadores suportados em MCM-41_TEOS, sendo que o catalisador 50Ni/MCM-41_CCA foi o que demonstrou maior desempenho, com 9% para H_2 e 16% para CO. As razões molares $H_2:CO$ para estes catalisadores não passaram de 0,6 em função possivelmente das reações paralelas (EQUAÇÃO 2 inversa e EQUAÇÃO 8) que contribuem para a maior formação de CO em relação a H_2 .

Os resultados de conversão de CH_4 e CO_2 e de rendimento de H_2 e CO podem ser observados nas FIGURAS 33 e 34, respectivamente.

FIGURA 33 – CONVERSÃO DE CH₄ E CO₂

FONTE: A autora (2017).

FIGURA 34 – RENDIMENTO DE H₂ E CO

FONTE: A autora (2017).

Os resultados apresentados na FIGURA 33 mostram que o catalisador 20Ni/MCM-41_TEOS apresentou os melhores resultados para conversão de CH₄ e CO₂, 93% e 95%, respectivamente. Os rendimentos de H₂ e CO para este catalisador foram de 38% e 22,5%, respectivamente (FIGURA 34).

Entre os catalisadores CCA, o catalisador com melhor desempenho foi o 50Ni/MCM-41_CCA, com conversão de CH₄ e CO₂ de 19% e 33% e rendimento de H₂ e CO de 8% e 16%, respectivamente.

A baixa atividade catalítica dos catalisadores CCA pode ser explicada pelas menores áreas específicas em relação aos catalisadores TEOS, conforme resultados de BET. A menor área específica pode ter contribuído para que o metal

tivesse uma dispersão menos uniforme sobre o suporte MCM-41_CCA formando dessa maneira, uma menor região ativa para esse material (MONTENEGRO, 2013).

Outro fator que pode ter contribuído foi a perda de ordenação dos poros após a impregnação de níquel nos catalisadores, conforme os resultados de DRX (FIGURA 24) e, por isso, a maior quantidade de níquel impregnada neste caso favoreceu os melhores resultados entre os catalisadores CCA para o catalisador 50Ni/MCM-41_CCA. Por outro lado, para o catalisador 20Ni/MCM-41_TEOS, 20% de níquel foi o suficiente para garantir melhor desempenho entre todos os catalisadores aplicados no processo RS.

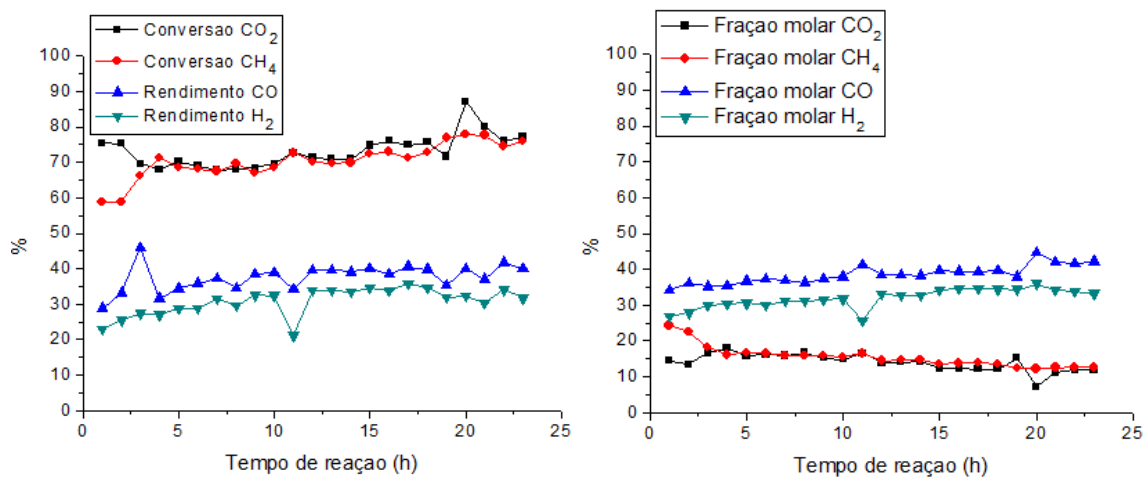
Além disso, as espécies NiO podem apresentar interações diferentes com os suportes, sendo que em MCM-41_TEOS estas substâncias tendem a se apresentar em grande parte livres na superfície tornando a fase ativa deste material mais disponível para a reação de reforma a seco (MONTENEGRO, 2013).

4.7.1 Estabilidade catalítica

Foi realizada uma reação RS para avaliar a estabilidade catalítica dos catalisadores. Para esta avaliação, foi escolhido o catalisador 20Ni/MCM-41_TEOS, o qual apresentou melhor desempenho catalítico em relação aos demais. A reação foi conduzida por 23 h, a 700 °C, com VHSV de $30 \text{ L.h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ e a coleta dos produtos gasosos foi realizada de hora em hora.

Na FIGURA 35 podem ser observados os resultados de conversão, rendimento e fração molar dos produtos da reação.

FIGURA 35 – MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE ESTABILIDADE CATALÍTICA

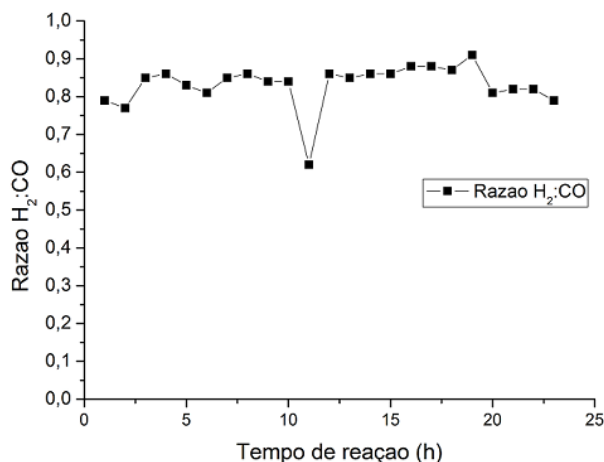


FONTE: A autora (2017).

Diante dos resultados apresentados, verificou-se que o catalisador analisado manteve boa atividade e estabilidade catalítica durante todo o tempo de reação.

A conversão de CH_4 e CO_2 ficou em torno de 70%, chegando a 75%, e o rendimento de H_2 e CO em torno de 35% e 40%, respectivamente. A fração molar para CH_4 e CO_2 foi mantida em cerca de 10%. Para H_2 , a fração molar iniciou em torno de 28% e chegou a 35%; para CO iniciou em 35% atingindo 40%.

Com estes dados, a razão $\text{H}_2:\text{CO}$, apresentada na FIGURA 36, ficou entre 0,8 e 0,9 possivelmente pela ocorrência de reações paralelas, como a reação deslocamento gás-água inversa (EQUAÇÃO 2 inversa) e a metanação (EQUAÇÃO 8), já mencionadas anteriormente, porém muito próxima de 1, indicando que a reação principal foi favorecida.

FIGURA 36 – RAZÃO $H_2:CO$ DA REAÇÃO DE ESTABILIDADE CATALÍTICA

FONTE: A autora (2017).

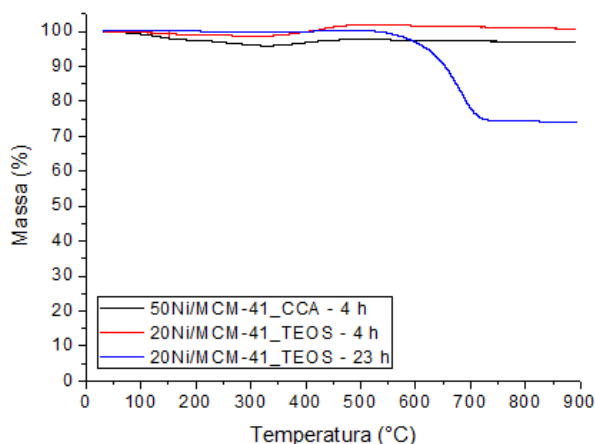
Nos trabalhos do grupo de pesquisa LabCatProBio, de Schwengber (2015), que usou catalisadores com 15% e 30% de níquel suportados em Al_2O_3 , e Bach (2016), que utilizou catalisadores de níquel suportados em alumina promovidos com Mg (magnésio), também apresentaram boa estabilidade catalítica nos tempos de 10 h e 20 h, respectivamente. No entanto, nestes casos, os catalisadores apresentaram elevadas quantidades de coque. No trabalho de Bach (2016), as análises de TG mostraram perda de massa em torno de 10% para o catalisador com 5% de Mg, possivelmente em função de estes catalisadores apresentarem caráter ácido.

4.7.2 Análise de Coque

Com a finalidade de verificar a formação de coque na superfície dos catalisadores de maneira qualitativa, foi realizada análise termogravimétrica e análise de MEV dos catalisadores após serem submetidos à reação RS. Para tanto, foram escolhidos os catalisadores 20Ni/MCM-41_TEOS e 50Ni/MCM-41_CCA, que apresentaram melhor desempenho em 4 h de reação RS de acordo com sua fonte de sílica, e o catalisador 20Ni/MCM-41_TEOS após 23 h de reação (reação de estabilidade catalítica).

Na FIGURA 37 podem ser observadas as curvas obtidas por ATG que indicam a perda de massa dos catalisadores em função da temperatura.

FIGURA 37 – ATG DOS CATALISADORES APÓS REAÇÃO



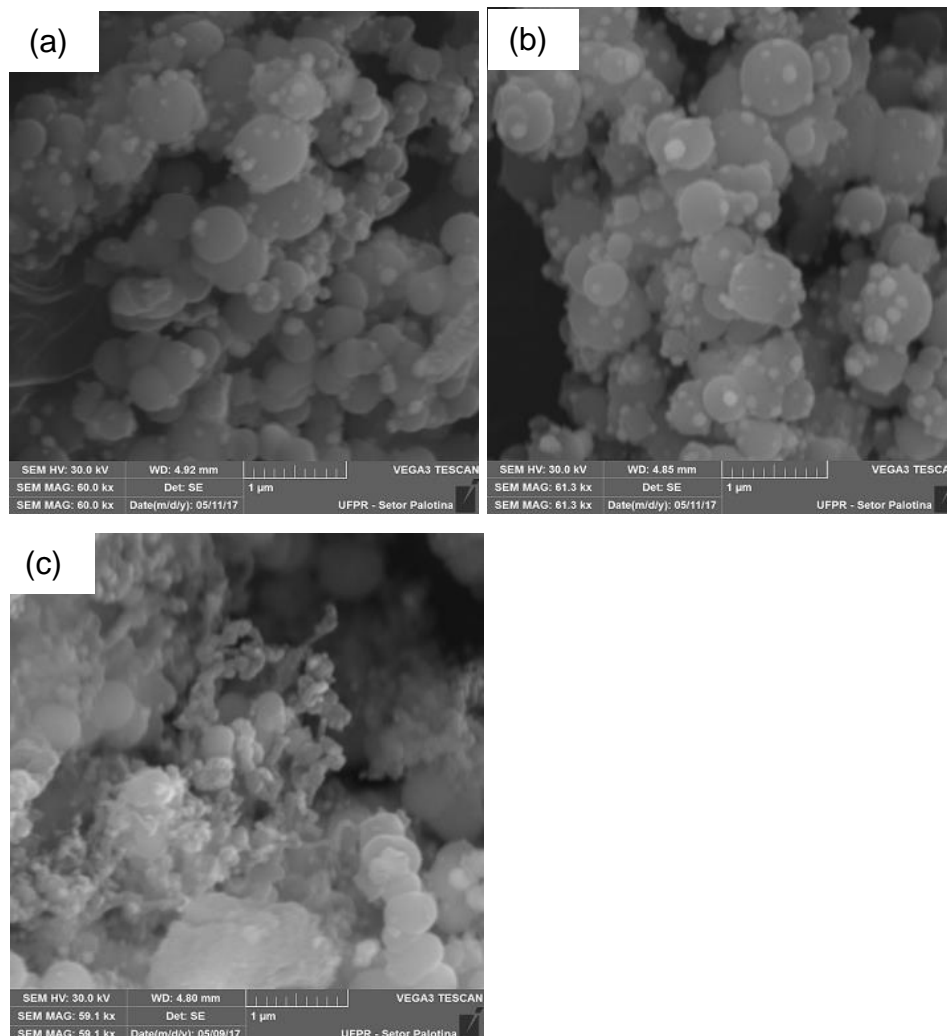
FONTE: A autora (2017).

Conforme está representado na FIGURA 37, ao analisar os catalisadores com 4 h de reação, o catalisador 50Ni/MCM-41_CCA apresentou maior formação de coque evidenciada pela maior perda de massa se comparado ao catalisador 20Ni/MCM-41_TEOS (3,2% e 0,5%, respectivamente, ou $0,032 \text{ g}_C \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ e $0,005 \text{ g}_C \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$) nas mesmas condições reacionais. No entanto, essa diferença pode ser considerada insignificante visto que ambos foram sintetizados com fontes de sílica diferentes.

Ao comparar as duas curvas do catalisador 20Ni/MCM-41_TEOS, com 4 h e com 23 h de reação, observa-se que após 23 h de reação houve maior formação de coque, visto que a perda de massa foi de 26,0% ($0,26 \text{ g}_C \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$).

Os resultados de MEV estão ilustrados na FIGURA 38.

FIGURA 38 – MEV DOS CATALISADORES APÓS REAÇÃO: a) 50Ni/MCM-41_CCA (4 h de reação); b) 20Ni/MCM-41_TEOS (4 h de reação); c) 20Ni/MCM-41_TEOS (23 h de reação)



FONTE: A autora (2017).

Conforme as imagens da FIGURA 38, apenas para o catalisador 20Ni/MCM-41_TEOS após 23 h de reação (reação de estabilidade) pode ser observado a presença de filamentos de carbono, vindo de encontro aos resultados de ATG, os quais mostraram maior perda de massa para este catalisador.

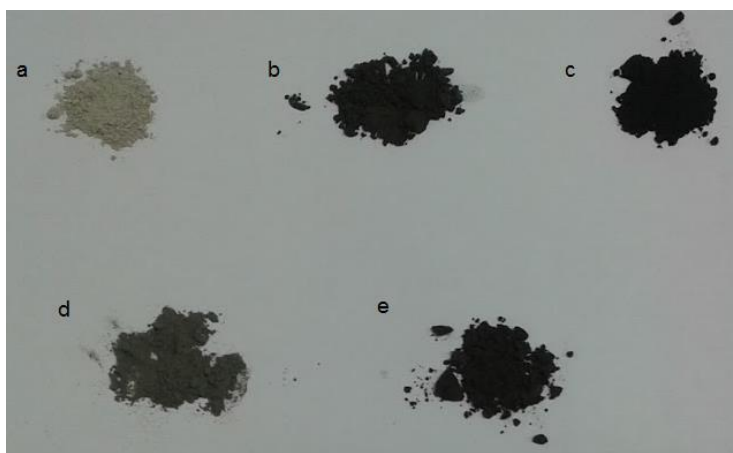
Para os catalisadores com 4 h de reação possivelmente as reações de remoção do carbono (EQUAÇÕES 5 e 6) ocorreram quase que paralelamente à reação de decomposição do metano (EQUAÇÃO 4), formando baixa quantidade de coque, indicando que os catalisadores suportados em MCM-41, mesmo que sintetizados a partir de fontes de sílica diferentes, apresentaram características adequadas para serem aplicados na RS.

O maior tempo de reação para o catalisador com 23 h de reação, indica, possivelmente, que a reação de decomposição de metano (EQUAÇÃO 4) passou a ocorrer mais rapidamente do que as reações de remoção do carbono (EQUAÇÕES 5 e 6), causando o depósito de carbono na superfície deste catalisador. Conforme a micrografia obtida por MEV (FIGURA 38c), o carbono formado se apresentou em filamentos, o que dificulta a oxidação do carbono, por isso o coque não é eliminado.

Na FIGURA 39, pode ser observado que, após a calcinação dos catalisadores conforme item 3.3, estes apresentaram coloração verde (FIGURA 30a e 30d), embora mais opaco do que antes da calcinação (FIGURA 15), possivelmente devido à formação de NiO(II) favorecida pela impregnação dos suportes com nitrato de níquel e calcinação dos catalisadores a 800 °C por 4 h. Após a reação de RS, a temperatura de 700 °C, os catalisadores (FIGURA 30b, 39c e 39e) apresentaram coloração escura, chegando ao preto, possivelmente devido a formação de NiO(III). Em temperaturas em torno de 1000 °C forma-se o NiO(II) e, em temperaturas mais baixas, em torno de 600 °C, forma-se o NiO(III) a partir da calcinação incompleta do sal de nitrato. O teor de oxigênio da forma preta é ligeiramente maior do que em seu homólogo verde. Sendo assim, a coloração escura para os catalisadores após a RS se deve, não pela formação de coque, mas sim, pela formação de NiO(III) (PATNAIK, 2003).

FIGURA 39 – CATALISADORES ANTES E APÓS REAÇÃO:

a) 20Ni/MCM-41_TEOS; b) 20Ni/MCM-41_TEOS (4 h DE REAÇÃO); c) 20Ni/MCM-41_TEOS (23 h DE REAÇÃO); d) 50Ni/MCM-41_CCA; e) 50Ni/MCM-41_CCA (4 h DE REAÇÃO)



FONTE: A autora (2017).

Os catalisadores suportados em MCM-41 aqui estudados apresentaram baixa formação de coque em comparação a alguns catalisadores com características ácidas, como os suportados em alumina. Como exemplo, podem ser citados: Luizetto et al. (2015), com o catalisador $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, que depois de submetido à reação RS do metano por 5 h a 700 °C, apresentou $0,25 \text{ g}_\text{C} \text{ g}_\text{cat}^{-1}$; Zhang et al. (2016), com o catalisador $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, o qual teve perda de massa de 40% ($0,4 \text{ g}_\text{C} \text{ g}_\text{cat}^{-1}$) evidenciado por ATG, após submetido à RS por 10 h a 700 °C; Foo et al. (2011), com o catalisador $\text{Co-Ni/Al}_2\text{O}_3$, com depósito de $0,4 \text{ g}_\text{C} \text{ g}_\text{cat}^{-1}$ após 1 h de reação a 700 °C.

Conforme reportado anteriormente (item 2.4), a alumina normalmente apresenta em sua superfície grupos hidroxila que resultam na formação de sítios ácidos e básicos (DALMASCHIO, 2008). Por apresentar caráter relativamente ácido em comparação à MCM-41, assim como em outros suportes ácidos é necessária muitas vezes a adição de promotores, como, por exemplo, o magnésio, para modificar as características ácido-básicas do suporte e, com isso, minimizar os efeitos destas características e diminuir a formação de coque (DIEUZEIDE et al., 2015).

Nesse sentido, a MCM-41 se apresenta como uma alternativa interessante para ser usada na RS: dispensa o uso de promotores por ser um suporte sem características ácidas, conforme resultados obtidos na análise de TPD- NH_3 ; apresenta, em virtude desta característica, baixa formação de coque, sendo que o coque eventualmente formado é, geralmente, oriundo da própria reação de RS, onde a decomposição do metano ocorre mais rapidamente que a remoção de carbono; a fonte de sílica pode ser substituída por uma fonte alternativa para sua síntese, proporcionando redução de custos do processo e, no caso de resíduos agroindustriais como a CCA, contribuindo para minimização de impactos causados ao ambiente.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A CCA apresentou 76,5% de SiO_2 , determinado por FRX, e seu uso como fonte de sílica alternativa para síntese de MCM-41 foi realizado satisfatoriamente. Este suporte apresentou propriedades semelhantes e características de MCM-41 conforme reportado na literatura, como elevada área específica, diâmetro de mesoporos e boa distribuição de volume de poros, além de isotermas do tipo IV com histereses do tipo H1, características de materiais mesoporosos, determinados por isotermas de N_2 ; DRX a baixo ângulo, indicando sistema hexagonal ordenado de mesoporos; morfologia típica de MCM-41, obtida por MEV.

Estes resultados foram semelhantes aos obtidos para o suporte sintetizado com a fonte de sílica comercial, TEOS, e dessa forma é possível que o resíduo agroindustrial CCA, ao ser usado com o propósito de substituir o TEOS contribua para a redução de custos do processo e com isso tenha um aproveitamento sustentável, minimizando os impactos causados pelo depósito inadequado deste resíduo ao ambiente.

Pode-se destacar também que, mesmo a CCA apresentando S e Na proveniente do seu tratamento prévio, a rede de sílica foi construída e foi possível obter a MCM-41. Isso ocorreu provavelmente porque nas etapas de lavagem o S e o Na foram eliminados, sendo uma vantagem, pois não foi necessária uma etapa específica para esse fim.

Os catalisadores obtidos após impregnação de níquel nos suportes apresentaram algumas mudanças em relação às peneiras moleculares como, por exemplo, a menor organização do sistema hexagonal de poros e diminuição da área específica, o que pode ser explicado pelo processo de impregnação e calcinação do material. Além disso, apresentaram ausência de sítios ácidos, conforme obtido na análise de TPD- NH_3 , além de boa estabilidade térmica e baixa formação de coque, evidenciado nas análises de TG e MEV.

Nas reações de RS do metano, o catalisador que apresentou melhor desempenho foi o 20Ni/MCM-41_TEOS, com resultados de fração molar de 55% para H_2 e 36% para CO, razão molar H_2 :CO de 1,5 e rendimento de H_2 e CO de 38% e 22,5%, respectivamente. O catalisador suportado em MCM-41_CCA com melhores resultados foi aquele impregnado com 50% de níquel, com fração molar e rendimento de 9% para H_2 e 16% para CO e razão molar H_2 :CO de 0,6.

Na reação de estabilidade, o catalisador 20Ni/MCM-41_TEOS apresentou boa estabilidade e atividade catalítica durante as 23 h de reação, com valores de fração molar, conversão de CH_4 e CO_2 e rendimento de H_2 e CO constantes.

A baixa atividade catalítica do catalisador CCA pode ser devido à menor área específica em relação ao catalisador TEOS, à menor ordenação dos poros após a impregnação de níquel e a interações entre o metal e os suportes. No entanto, mesmo com essa menor atividade catalítica, os catalisadores CCA apresentaram resultados satisfatórios nas reações de RS do metano, sendo necessários mais estudos para melhoria e aperfeiçoamento referente a esta aplicação.

REFERÊNCIAS

- ABÁNADES, A.; RATHNAM, R. K.; GEIBLER, T.; HEINZEL, A.; MEHRAVARAN, A.; MÜLLER, G.; PLEVAN, M.; RUBBIA, C.; SALMIERI, D.; STOPPEL, L.; STÜCKRAD, S.; WEISENBURGER, A.; WENNINGER, H.; WETZEL, T. Development of methane decarbonisation based on liquid metal technology for CO₂-free production of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 8159-8167, 2016.
- ADESINA, A. A. The role of CO₂ in hydrocarbon reforming catalysis: friend or foe? **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 1, p. 272-280, 2012.
- AL-DOGACHI, F. J.; ZAINAL, Z.; SAIMAN, M. I.; EMBONG, Z.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; Hydrogen Production from Dry-Reforming of Biogas over Pt/Mg1-xNi_xO Catalysts. **Energy Procedia**, v. 79, p. 18 – 25, 2015.
- ALIPOUR, Z.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2858–2863, 2014.
- ALMEIDA, J. C. **Catalisadores Ni/BaO-Al₂O₃ e Ni/BaO-SiO₂ para Reforma do metano com CO₂**. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- ALVES, H. J.; JUNIOR, C. B.; NICKLEVICZ, R. R.; ARAÚJO, C. H. C.; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 5215–5225, 2013.
- AVCIOĞLU, A. O.; TÜRKER, U. Status and potential of biogas energy from animal wastes in Turkey. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 3, p. 1557- 1561, 2012.
- AY, H.; ÜNER, D. Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni-Co catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p.128–138, 2015.
- AYODELE, B. V.; KHAN, M. R.; CHENG, C. K. Catalytic performance of ceria-supported cobalt catalyst for CO-rich hydrogen production from dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 198-207, 2016a.
- AYODELE, B. V.; KHAN, M. R.; LAM, S. S.; CHENG, C. K. Production of CO-rich hydrogen from methane dry reforming over lanthania-supported cobalto catalyst: Kinetic and mechanistic studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 4603-4615, 2016b.
- AYODELE, B. V.; HOSSAIN, S. S.; LAM, S. S.; OSAZUWA, O. U.; KHAN, M. R.; CHENG, C. K. Syngas production from CO₂ reforming of methane over neodymium sesquioxide supported cobalt catalyst. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 34, p. 873-885, 2016c.

BACH, V. R. **Efeito da adição de Mg como promotor em catalisadores Ni/Al₂O₃ aplicados à reforma a seco do metano**. 121 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2016.

Balanço Energético Nacional - BEN 2016. Ano base 2015. Relatório Final. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Disponível em: <
https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2016.pdf. Acesso em janeiro de 2017.

BAHARI, M. B.; GOO, B. C.; PHAM, T. L. M.; SIANG, T. J.; DANH, H. T.; AINIRAZALI, N.; VO, D-V. N. Hydrogen-rich Syngas Production from Ethanol Dry Reforming on La-doped Ni/Al₂O₃ Catalysts: Effect of promoter loading. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 654-661, 2016.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SHMITT, K. D.; CHU, C.T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, New Jersey, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

BENRABAA, R.; LÖFBERG, A.; CABALLERO, J. G.; BORDES-RICHARD, E.; RUBBENS, A.; VANNIER, R-N.; BOUKHLOUF, H.; BARAMA, A. Sol-gel synthesis and characterization of silica supported nickel ferrite catalysts for dry reforming of methane. **Catalysis Communications**, v. 58, p. 127–131, 2015.

BERKETIDOU, O. A.; GOULA, M. A. Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria–alumina catalysts. **Catalysis Today**, v. 195, p. 93–100, 2012.

BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M.; AQUINO, F. M.; BARROS, J. M. F.; MELO, D. M. A.; FREITAS, J. C. O. Síntese da peneira molecular MCM-41 derivada da cinza da casca do arroz. **HOLOS**, v. 5, p. 40-49, 2013.

BRAND, M. A. Energia de biomassa florestal. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

BROWN, D.; SHI, J.; LI, Y. Comparison of solid-state to liquid anaerobic digestion of lignocellulosic feed stocks for biogas production. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 379-386, 2012.

CALLISTER JR., W. D. (1940). **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CAPAZ, R. S.; MARVULLE, V. **A arte da tecnologia do hidrogênio – Review**. Encontro de Energia no Meio Rural, ano 6, 2006, Campinas. Disponível em: <
http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC000000002200600010007&sCript=sci_arttext>, 2016.

CHARISIOU, N. D.; SIAKAVELAS, G.; PAPAGERIDIS, K. N.; BAKLAVARIDIS, A.; TZOUNIS, L.; AVRAAM, D. G.; GOULA, M. A. Syngas production via the biogas dry reforming reaction over nickel supported on modified with CeO₂ e/ou La₂O₃ alumina

catalysts. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 31, p. 164-183, 2016.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4044-4064, 2008.

CHENG, C. F.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve Si-MCM-41. **Journal of the American Oil Chemists' Society, Faraday Transactions**, v. 93, p. 193-197, 1997.

CHENG, H.; FENG, S.; TAO, W.; LU, X.; YAO, W.; LI, G.; ZHOU, Z. Effects of noble metal-doping on Ni/La₂O₃-ZrO₂ catalysts for dry reforming of coke oven gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 12604-12612, 2014.

CHUMEE, J.; GRIDANURAK, N.; NERAMITTAPONG, S.; WITTAYAKUN, J. Characterization of AIMCM-41 synthesized with rice husk silica and utilization as supports for platinum-iron catalysts. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 02, p. 367-373, 2009.

COELHO, S. T.; VELÁZQUEZ, S. M. S. G.; SILVA, O. S.; PECORA, V.; ABREU, F. C. Geração de energia elétrica a partir do biogás proveniente do tratamento de esgoto. **Encontro de Energia no Meio Rural**, 2006.

COIMBRA-ARAÚJO, C. H.; MARIANE, L.; BLEY JÚNIOR, C.; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S. ARAÚJO, I. R. C.; ALVES, H. J. Brazilian case study for biogas energy: production of electric power, heat and automotive energy in condominiums of agroenergy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 826–839, 2014.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 82-86, 2009.

CORDEIRO, G. L. **Estudo de síntese de catalisadores de níquel suportados em alumina-lantânia para aplicação na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol**, 127 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 2373–2419, 1997.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008.

CRUZ, F. E. **Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação exergética e custo de produção**. 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010a.

CRUZ, F. T. **Efeito das condições de preparação da [CTA+]-SiMCM-41 na atividade da transesterificação.** 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Ciências Exatas de Tecnologia. São Paulo, 2010b.

DALMASCHIO, C. J. **Modificação superficial de óxidos: Proposta de um modelo simples e sua Aplicação em sistema alumina-zircônia.** 91 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Carlos. São Paulo, 2008.

DE CASTRO, K. K. V. **Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo.** 142 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2009.

DELLA, V. M. **Processamento e Caracterização de sílica ativa obtida a partir de cinza de casca de arroz.** 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2001.

DELLA, V. M.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A.; OLIVEIRA, A. P. N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1175-1179, 2006.

DEY, K. P.; GHOSH, S.; NASKAR, M. K. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. **Ceramics International**, v. 39, p. 2153–2157, 2013.

DE SMET, C.; DE CROON, M.; BERGER, R.; MARIN, G.; SCHOUTEN, J. Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 4849-4861, 2001.

DIEUZEIDE, M. L.; LABORDE, M.; AMADEO, N.; CANNILLA, C.; BONURA, G.; FRUSTERI, F. Hydrogen production by glycerol steam reforming: How Mg doping affects the catalytic behaviour of Ni/Al₂O₃ catalysts, **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 157-166, 2016.

DRIF, A.; BION, N.; BRAHMI, R.; OJALA, S.; PIRAULT-ROY, L.; TURPEINEN, E.; SEELAM, P. K.; KEISKI, R. L.; EPRON, F. Study of the dry reforming of methane and ethanol using Rh catalysts supported on doped alumina. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 576–584, 2015.

ELINWAH, A. U.; MAHMOOD, Y. A. Ash from timber waste as cement replacement material. **Cement & Concrete Composites**, v. 24, p. 219–222, 2002.

ELSAYED, N. H.; ROBERTS, N. R. M.; JOSEPH, B.; KUHN, J. N. Low temperature dry reforming of methane over Pt–Ni–Mg/Ceria–Zirconia catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 213–219, 2015.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Cultivo do arroz irrigado no Brasil.** 2005. Disponível em: <
https://www.spo.cnptia.embrapa.br/conteudo?p_p_id=conteudoportlet_WAR_sistema_sdeproducaolf6_1ga1ceportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view>

&p_p_col_id=column-2&p_p_col_count=1&p_r_p_-76293187_sistemaProducaold=5101&p_r_p_-996514994_topicold=5514>, 2016.

FARNIAEI, M.; ABBASI, M.; RAHNAMA, H.; RAHIMPOUR, M. R.; SHARIATI, A. Syngas production in a novel methane dry reformer by utilizing of trireforming process for energy supplying: Modeling and simulation. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 20, p. 132-146, 2014.

FASOLO, W. V. **Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas Obtidas Por Várias Técnicas**. 54 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química, Área de Concentração em Cinética, Catálise Heterogênea e Cálculo de Reatores). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2006.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINEC, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 189, p. 2–27, 2012.

FERENCZ, Z.; BAAN, K.; OSZKO, A.; KONYA, Z.; KECSKES, T.; ERDOŐHELYI, A. Dry reforming of CH₄ on Rh doped Co/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 228, p. 123–130, 2014.

FERNÁNDEZ, C.; MIRANDA, N.; GARCIA, X.; ELOY, P.; RUIZ, P.; GORDON, A.; JIMENEZ, R. Insights into dynamic surface processes occurring in Rh supported on Zr-grafted γ-Al₂O₃ during dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 156–157, p. 202–212, 2014.

FERREIRA, H. S.; LEITE, J. R. M. **Biocombustíveis – Fonte de energia sustentável: considerações jurídicas, técnicas e éticas**. São Paulo: Saraiva, 2010.

FOO, S.Y.; CHENG, C.K.; NGUYEN, T.-H.; ADESINA, A. A. Evaluation of lanthanide-group promoters on Co–Ni/Al₂O₃ catalysts for CH₄ dry reforming. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 344 p. 28-36, 2011.

FOLETTTO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL JR., U. L.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055-1060, 2005.

FUKUROSACKI, S. H. **Avaliação do ciclo de vida de potenciais rotas de produção de hidrogênio: estudo dos sistemas de gaseificação da biomassa e de energia solar fotovoltaica**, 180 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Energia Nuclear – Materiais). IPEN – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

GALERA, J. S. **Substituição parcial da farinha de trigo por farinha de arroz (*Oryza sativa* L.) na produção de “sonho” – estudo modelo**. 99f. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

GÁLVEZ, M. E.; ALBARAZI, A.; DA COSTA, P. Enhanced catalytic stability through non-conventional synthesis of Ni/SBA-15 for methane dry reforming at low temperatures. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 143–150, 2015.

GALVITA, V. V.; BELYAEV, V. D.; DEMIN, A. K.; SOBYANIN, V. A. Electrocatalytic conversion of methane to syngas over Ni electrode in a solid oxide electrolyte cell. **Applied Catalysis A: General**, v. 165, p. 301-308, 1997.

GARCÍA-VARGAS, J. M.; VALVERDE, J. L.; DORADO, F.; SÁNCHEZ, P. Influence of the support on the catalytic behaviour of Ni catalysts for the dry reforming reaction and the tri-reforming process. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 395, p. 108–116, 2014.

GIBSON, L. T. Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 5163-5172, 2014.

GOULA, M. A.; CHARISIOU, N. D.; PAPAGERIDIS, K. N.; DELIMITIS, A.; PACHATOURIDOU, E.; ILIOPOULOU, E. F. Nickel on alumina catalysts for the production of hydrogen rich mixtures via the biogas dry reforming reaction: Influence of the synthesis method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 9183-9200, 2015.

GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 207-216, 1999.

HERNÁNDEZ, J. F. M.; MIDDENDORF, B.; GEHRKE, M.; BUDELMANN, H. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 11, p. 1525–1536, 1998.

HORVÁTH, E.; BAAN, K.; VARGA, E.; OSZKO, A.; VAGO, A.; TORÓ, M.; ERDŐS-HELYI, A. Dry reforming of CH₄ on Co/Al₂O₃ catalysts reduced at different temperatures. **Catalysis Today**, v. 281, p. 233–240, 2017.

HUANG, F.; WANG, R.; YANG, C.; DRISS, H.; CHUE, W.; ZHANG, H. Catalytic performances of Ni/mesoporous SiO₂ catalysts for dry reforming of methane to hydrogen. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, p. 709–719, 2016.

HUI, K. S.; CHAO, C. Y. H. Synthesis of MCM-41 from coal fly ash by a green approach: Influence of synthesis pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 1135–1148, 2006.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Rio de Janeiro, v. 29, n. 6, p. 1-79, 2016.

INOUE, K. R. **Produção de biogás, caracterização e aproveitamento agrícola do biofertilizante obtido na digestão da manipueira**. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2008.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. 2009. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_sp.pdf>, 2015.

IVANOVA, A. S. Aluminum oxide and system based on it: properties and applications, **Kinetika i Cataliz**, v. 53, p. 425-439, 2012.

KASPRZYK-HORDERN, B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 110, p. 19-48, 2004.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, New Jersey, v. 359, p. 710, 1992.

LACERDA JUNIOR, O. S.; CAVALCANTI, R. M.; MATOS, T. M.; VENÂNCIO, J. B.; BARROS, I. B.; VEIGA-JÚNIOR, V. F.; BAR, I. C. L. Síntese do material mesoporoso MCM-41 usando esponja de água-doce como fonte de sílica. **Química Nova**, v. 36, p. 1348-1353, 2013.

LI, D.; LI, R.; LU, M.; LIN, X.; ZHAN, Y.; JIANG, L. Carbon dioxide reforming of methane over Ru catalysts supported on Mg-Al oxides: A highly dispersed and stable Ru/Mg(Al)O catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 566-577, 2017.

LIJÓ, L.; GONZÁLEZ-GARCÍA, S.; BACENETTI, J. Assuring the sustainable production of biogas from anaerobic mono-digestion. **Journal of Cleaner Production**, v. 72, p. 23-24, 2014.

LIMA, S. F. **Análise da viabilidade do uso de cinzas agroindustriais em matrizes cimentícias: estudo de caso da cinza da casca da castanha de caju**, 160 f. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

LITTLEWOOD, P.; XIE, X.; BERNICKE, M.; THOMAS, A.; SCHOMACKER, R. Ni_{0.05}Mn_{0.95}O catalysts for the dry reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 242, p. 111–118, 2015.

LIU, H.; WIERZBICKI, D.; DEBEK, R.; MOTAK, M.; GRZYBEK, T.; DA COSTA, P.; GÁLVEZ, M. E. La-promoted Ni-hydrotalcite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures. **Fuel**, v. 182, p. 8–16, 2016.

LORA, E. E. S.; ANDRADE, R. V.; ÁNGEL, J. D. M.; LEITE, M. A. H.; ROCHA, M. H.; SALES, C. A. V. B. D.; MENDOZA, M. A. G.; CORAL, D. D. S. O. **Gaseificação e Pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e combustíveis**, Biocombustíveis, 2006. Disponível em: <<http://www.nest.unifei.edu.br/english/pags/downloads/files/Biocombustiveis-Cap06.pdf>>, 2017.

LUIZETTO, I.; TUTI, S.; BATTOCCHIO, C.; MASTRO, S. L.; SODO, A. Ni/CeO₂–Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO₃ content and

nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance. **Applied Catalysis A: General**, v. 500, p. 12–22, 2015.

MACIEL, L. J. L. **Produção de gás de síntese por tri-reforma do metano em reator de leito fixo**, 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2007.

MARTIN, S.; ALBRECHT, F. G.; VAN DER VEER, P.; LIEFTINK, D.; DIETRICH, R.-U. Evaluation of on-site hydrogen generation via steam reforming of biodiesel: Process optimization and heat integration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 6640-6652, 2016.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106, p. 8–16, 2007.

MENDES, A. C. L. **Aplicação das técnicas de redução à temperatura programada (RTP) e dessorção a temperatura programada de amônia (DTP–NH₃) em catalisadores de níquel**, 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

MENEZES, R. R.; FAGURY-NETO, E.; FERNANDES, M. C.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. **Cerâmica**, v. 54, p. 245-252, 2008.

MENEZES, V. M. R.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação e caracterização de catalisadores 10% Co/MCM-41 sintetizados com diferentes fontes de sílica**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, 2014.

MESHKANI, F.; REZAEI, M.; ANDACHE, M. Investigation of the catalytic performance of Ni/MgO catalysts in partial oxidation, dry reforming and combined reforming of methane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1251–1260, 2014.

MEZALIRA, D. Z. **Preparação e caracterização de materiais com propriedades catalíticas para a obtenção de hidrogênio e carbono nanoestruturado a partir da decomposição do etanol e do glicerol**. 258 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MISRAN, H.; SINGH, R.; BEGUM, S.; YARMO, M. A. Processing of mesoporous silica materials (MCM-41) from coal fly ash. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 186, p. 8–13, 2007.

MONTENEGRO, D. L. **Reforma a seco de metano com catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica**. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2013.

MORADI, G.; KHEZELI, F.; HEMMATI, H. Syngas production with dry reforming of methane over Ni/ZSM-5 catalysts. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 33, p. 657-665, 2016.

OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C.; FIERRO, J. L. G.; REYES, P.; OPORTUS, M. **Efeito do cromo nas propriedades catalíticas da MCM-41**. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 37-41, 2005.

OLIVEIRA, J. F. **Obtenção de sílicas mesoporosas altamente ordenadas a partir das cinzas da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar**. 156 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

OMOREGBE, O.; DANH, H. T.; ABIDINA, S. Z.; SETIABUDI, H. D.; ABDULLAH, B.; VU, K. B.; VO, D-V. N. Influence of Lanthanide Promoters on Ni/SBA-15 Catalysts for Syngas Production by Methane Dry Reforming. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 1388-1395, 2016.

OYAMA, S. T.; HACARLIOGLU, P.; GU, Y.; LEE, D. Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 10444–10459, 2012.

PATNAIK, P. **Handbook of inorganic chemicals**. New York: The McGraw-Hill Companies, 2003.

PENG, H.; MA, Y.; LIU, W.; XU, X.; FANG, X.; LIAN, J.; WANG, X.; LI, C.; ZHOU, W.; YUAN, P. Methane dry reforming on Ni/La₂Zr₂O₇ treated by plasma in different Atmospheres. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, p. 416–424, 2015.

PINEDA, T.; HOTZA, D.; SOARES, C.H.L.; CASAS, A.; RAMIREZ, M.; CORTÉS, V. Biotransformação da cinza da casca de arroz em nanopartículas de sílica mediante *Fusarium oxysporum*. **Revista Matéria**, v. 17, n. 1, p. 946–954, 2012.

RAD, S. J. H.; HAGHIGHI, M.; ESLAMI, A. A.; RAHMANI, F. R.; RAHEMI, N. Sol-gel vs. impregnation preparation of MgO and CeO₂ doped Ni/Al₂O₃ nanocatalysts used in dry reforming of methane: Effect of process conditions, synthesis method and support composition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 5335-5350, 2016

RADLIK, M.; ADAMOWSKA-TEYSSIER, M.; KRZTON, A.; KOZIEŁ, K.; KRAJEWSKI, W.; TUREK, W.; DA COSTA, P. Dry reforming of methane over Ni/Ce_{0.62}Zr_{0.38}O₂ catalysts: Effect of Ni loading on the catalytic activity and on H₂/CO production. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, p. 1242–1249, 2015.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M. S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C. **Valorização de resíduos da agroindústria**. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA, v. 1, p. 98-105, palestras, Foz do Iguaçu, Paraná, 2011.

ROH, H-S.; JUN, K-W. Carbon dioxide reforming of methane over Ni catalysts supported on Al_2O_3 modified with La_2O_3 , MgO , and CaO . **Catalysis Surveys from Asia**, v. 12, p. 239–252, 2008.

SANTOS, A.; VIANA, M. M.; MEDEIROS, F. H. A.; MOHALLEM, N. D. S. O incrível mundo dos materiais porosos: características, propriedades e aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 38, n. 1, p. 4-11, 2015.

SARANGI, M.; NAYAK, P.; TIWARI, T. N. Effect of temperature on nanocrystalline silica and carbon composites obtained from rice-husk ash. **Composites: Part B**, v. 42, p. 1994–1998, 2011.

SARKAR, B.; GOYAL, R.; PENDEM, C.; SASAKI, T.; BAL, R. Highly nanodispersed Gd-doped Ni/ZSM-5 catalyst for enhanced carbon-resistant dry reforming of methane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 424, p. 17–26, 2016.

SAYARI, A. **Periodic Mesoporous Materials: synthesis, characterization and potential applications**. In: CHON, H. WOO, S. I. PARK, S. –E. (Editors). Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Technology. Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdã: Elsevier, v. 102, cap. 1, p. 1, 1996. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=DXbEtnT6d0oC&oi=fnd&pg=PP2&dq=Recent+Advances+and+New+Horizons+in+Zeolite+Science+and+Technology&ots=GSZPAhpG5s&sig=ps_UCz57eGy4h0Ob8KFYjYr33YA&redir_esc=y#v=onepage&q=Recent%20Advances%20and%20New%20Horizons%20in%20Zeolite%20Science%20and%20Technology&f=false>, 2016.

SCHAFFNER, R. A. **Efeito da adição de Mg na atividade dos catalisadores Ni/ Al_2O_3 e Ni/MCM-41 na reforma a seco do metano**. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia em Biocombustíveis) – Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2015.

SCHMAL, M. Catálise heterogênea. 1ª ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 376 p.

SCHULZ, H. Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, p. 3-12, 1999.

SCHWANKE, A. J.; WITTEE, C.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. Preparação e caracterização de materiais mesoporosos tipo Si-MCM-41 e Al-MCM-41. **Perspectiva**, v. 34, n. 127, p. 99-104, 2010.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41: Uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica. **Perspectiva**, v. 36, n. 135, p. 113-125, 2012.

SCHWANKE, A. J.; MELO, D. M. A.; SILVA, A. O.; PERGHER, S. B. C. Use of rice husk ash as only source of silica in the formation of mesoporous materials. **Cerâmica**, v. 59, p.181-185, 2013.

SCHWENGBER, C. A. **Reforma a seco do metano para produção de hidrogênio utilizando catalisadores Ni/ Al_2O_3 : uma alternativa para o biogás**. 88 f.

Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2015.

SERRANO-LOTINA, A.; DAZA, L. Influence of the operating parameters over dry reforming of methane to syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 4089-4094, 2014.

SHARIFI, M.; HAGHIGHI, M.; RAHMANI, F.; KARIMIPOUR, S. Syngas production via dry reforming of CH₄ over Co- and Cu-promoted Ni/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalysts synthesized via sequential impregnation and sol-gel methods. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 21, p. 993-1004, 2014.

SILVA, M. L. P. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio**. 50 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SILVA, R. Energias Renováveis. **Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego**, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, v. 1, n. 1, p. 35-41, 2007. Disponível em: <<http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/boletim/article/view/2177-4560.20070007/192>>, 2017.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry (IUPAC)**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SONG, X.; DONG, X.; YIN, S.; WANG, M.; LI, M.; WANG, H. Effects of Fe partial substitution of La₂NiO₄/LaNiO₃ catalyst precursors prepared by wet impregnation method for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 526, p. 132–138, 2016.

SOUZA, O.; FEDERIZZI, M.; COELHO, B.; WAGNER, T. M.; WISBECK, E. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v. 14, n. 4, p. 438–443, 2010.

TALKHONCHEH, S. K.; HAGHIGHI, M. Syngas production via dry reforming of methane over Ni-based nanocatalyst over various supports of clinoptilolite, ceria and alumina. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 23, p. 16-25, 2015.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87(9-10), p. 1051–1069, 2015.

TITUS, J.; ROUSIERE, T.; WASSERSCHAFF, G.; SCHUNK, S.; MILANOV, A.; SCHWAB, E.; WAGNER, G.; OECKLER, O.; GLASER, R. Dry reforming of methane with carbon dioxide over NiO–MgO–ZrO₂. **Catalysis Today**, v. 270, p. 68–75, 2016.

VETAGRO. Informativo Vetagro. Disponível em:
http://www.vetagro.com.br/informativo_le.php?idinfo=274&nomeinfo=info274&pagatual=0. Acesso em 26 de setembro de 2016.

VILLAR-COCIÑA E.; FRÍAS, M.; VALENCIA-MORALES, E.; ROJAS, M. I. S. An evaluation of different kinetic models for determining the kinetic coefficients in sugar cane straw–clay ash/lime system. **Advances in Cement Research**, v. 18, n. 1, p. 17–26, 2006.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v. 38, n. 4, p. 1184-1192, 2008.

WANG, S.; LU, G. Q. (MAX). Catalytic Activities and Coking Characteristics of Oxides-Supported Ni Catalysts for CH₄ Reforming with Carbon Dioxide. **Energy & Fuels**, v. 12, p. 248-256, 1998.

WOLFBEISSER, A.; SOPHIPHUN, O.; BERNARDI, J.; WITTAYAKUN, J.; FÖTTINGER, K.; RUPPRECHTER, G. Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts. **Catalysis Today**, v. 277, p. 234-245, 2016.

WU, C.; DUPONT, V.; NAHIL, M. A.; DOU, B.; CHEN, H.; WILLIAMS, P. T. Investigation of Ni/SiO₂ catalysts prepared at different conditions for hydrogen production from ethanol steam reforming. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, p. 276-284, 2017.

WU, H.; PANTALEO, G.; LA PAROLA, V.; VENEZIA, A. M.; COLLARD, X.; APRILE, C.; LIOTTA, L. F. Bi- and trimetallic Ni catalysts over Al₂O₃ and Al₂O₃-MO_x (M = Ce or Mg) oxides for methane dry reforming: Au and Pt additive effects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 156-157, p. 350–361, 2014.

YANAGISAWA, T.; SHIMIZU, T.; KURODA, K.; KATO, C. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 63, p. 988-992, 1990.

YU, M.; ZHU, Y.-A.; LU, Y.; TONG, G.; ZHU, K.; ZHOU, X. The promoting role of Ag in Ni-CeO₂ catalyzed CH₄-CO₂ dry reforming reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 43–56, 2015.

ZHANG, J.; LI, F. Coke-resistant Ni@SiO₂ catalyst for dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 513–521, 2015.

ZHANG, L.; ZHANG, Q.; LIU, Y.; ZHANG, Y. Dry reforming of methane over Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts prepared by two-step hydrothermal method. **Applied Surface Science**, v. 389, p. 25–33, 2016.

ZHU, Q.; CHENG, H.; ZOU, X.; LU, X.; XU, Q.; ZHOU, Z. Synthesis, characterization, and catalytic performance of La_{0.6}Sr_{0.4}Ni_xCo_{1-x}O₃ perovskite catalysts in dry reforming of coke oven gas. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, p. 915–924, 2015.

ZIEMIŃSKI, K.; ROMANOWSKA, I.; KOWALSKA, M. Enzymatic pretreatment of lignocellulosic wastes to improve biogas production. **Waste Management**, v. 32, n. 6, p.1131-1137, 2012.